(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 034 562 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.06.2016 Patentblatt 2016/25

(51) Int Cl.:
C09C 1/00 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **14199126.5**

(22) Anmeldetag: **19.12.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **Eckart GmbH**
91235 Hartenstein (DE)

(72) Erfinder:
- **Grüner, Michael**
  91275 Auerbach (DE)
- **Kaupp, Günter**
  91284 Neuhaus/Pegnitz (DE)
- **Schneider, Ralph**
  91207 Lauf a.d. Pegnitz (DE)

(74) Vertreter: **Mendler, Barbara**
Eckart GmbH
Güntersthal 4
91235 Hartenstein (DE)

(54) **ABSORBIERENDE EFFEKTPIGMENTE MIT HOHEM CHROMA UND HOHER BRILLANZ, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DERSELBEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein absorbierendes Effektpigment, welches ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat und eine darauf aufgebrachte Beschichtung umfasst, wobei die Beschichtung wenigstens eine Abstandslage aufweist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung sowie die Verwendung des absorbierenden Effektpigments.

EP 3 034 562 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft absorbierende Effektpigmente umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung wenigstens eine Abstandslage umfasst, ein Verfahren zur Herstellung sowie die Verwendung derselben.

[0002] Mehrschichtpigmente, welche basierend auf einem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat wenigstens eine Schichtenfolge aus alternierend hoch-, niedrig-, hochbrechender Schicht umfassen, sind beispielsweise aus EP 1 572 812 A1, EP 1 213 330 A1, EP 1 025 168 B2, EP 1 621 585 A2, EP 0 948 572 A1, EP 0 950 693 A1, EP 1 306 412 A1, EP 1 587 881 A2, EP 2 632 988 A1 oder EP 1 474 486 A2 bekannt. In Abhängigkeit von der optischen Schichtdicke der niedrig brechenden Schicht können die Mehrschichtpigmente ihr optisches Erscheinungsbild in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel ändern, wie z.B. in EP 1 375 601 A1, EP 1 281 732 A1, EP 0 753 545 A2, US 2004/0003758 A1 beschrieben. Allen vorstehend aufgeführten Anmeldungen ist gemein, dass in der Schichtenfolge eine niedrigbrechende Schicht aus einem niedrigbrechenden Metalloxid, wie beispielsweise Siliziumoxid, vorhanden ist.

[0003] Mehrschichtpigmente zeichnen sich gegenüber Pigmenten mit nur einer einzigen identischen ersten Schicht durch einen höheren Glanz und gegebenenfalls durch ein höheres Chroma aus, gleiches Substrat und gleiche Teilchengröße werden hierbei selbstverständlich vorausgesetzt.

[0004] EP 1 029 900 A1 offenbart Pigmente, welche mit (A) einer hochbrechenden Pseudobrookit-Beschichtung bestehend aus einem Gemisch aus TiO_2 und Fe_2O_3 im Verhältnis 10:1 bis 1:3 und optional ein oder mehreren Metalloxiden in Mengen von ≤ 20 Gew.-% bezogen auf die Schicht (A), (B) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex n ≤ 1,8, sowie optional einer äußeren Schutzschicht beschichtet sind. Die Anmeldung enthält keinen Hinweis auf eine Abstandslage innerhalb oder zwischen den Schichten (A) und (B).

[0005] EP 1 230 308 A1 offenbart Pigmente, die mindestens zwei Schichtenfolgen aus (A) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex n ≤ 1,8, (B) einer hochbrechenden Beschichtung aus Pseudobrookit bestehend aus einem Gemisch aus TiO_2 und Fe_2O_3 im Verhältnis 1:0,1 bis 1:5 und optional ein oder mehreren Metalloxiden in Mengen von ≤ 20 Gew.-% bezogen auf die Schicht (B), und optional (C) einer äußeren Schutzschicht aufweisen. Der EP 1 230 308 A1 ist kein Hinweis auf eine Abstandslage innerhalb oder zwischen den Schichten (A) und (B) zu entnehmen.

[0006] EP 1 230 310 A1 offenbart Pigmente, welche eine Schichtenfolge aus (A) einer hochbrechenden Beschichtung bestehend aus einem Gemisch aus TiO_2 und Fe_2O_3 im Verhältnis 1:0,1 bis 1:5 und optional ein oder mehreren Metalloxiden in Mengen von ≤ 20 Gew.% bezogen auf die Schicht (A), (B) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex n ≤ 1,8, (C) einer farblosen Beschichtung mit einem Brechungsindex n > 1,8, (D) einer absorbierenden Beschichtung mit einem Brechungsindex n > 1,8 und optional (E) eine äußere Schutzschicht umfassen. Eine Abstandslage innerhalb oder zwischen den vorstehend genannten Schichten wird in EP 1 230 310 A1 nicht beschrieben.

[0007] WO 2014/094993 A1 offenbart Interferenzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Substraten, die auf der Oberfläche des Substrats eine Schichtenfolge aus (A0) optional einer Schicht aus TiO_2, (A) einer Beschichtung bestehend aus einem Gemisch aus TiO_2 und Fe_2O_3, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren weiteren Oxiden dotiert sein kann, (B) einer Schicht aus SnO_2, (C) einer hochbrechenden im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierenden Beschichtung und optional (D) einer äußeren Schutzschicht aufweisen. In Schicht (A) und/oder (C) beträgt das Mischungsverhältnis TiO_2 zu Fe_2O_3 vorzugsweise 10:1 bis 1:3. Zur Erhöhung der Farbstärke der Schicht (A) und/oder der Schicht (C) können dem TiO_2/Fe_2O_3-Gemisch noch ein oder mehrere Oxide, wie z.B. Al_2O_3, Ce_2O_3, B_2O_3, ZrO_2, SnO_2, zugemischt werden. WO 2014/094993 A1 offenbart keine Abstandslage innerhalb oder zwischen den vorstehend beschriebenen Schichten.

[0008] CN 101289580 A beschreibt die Herstellung von goldenen Pigmenten mit starker Interferenzfarbe, wobei die Pigmente den Eindruck von 24K Gold erwecken sollen. Hierbei wird ein Glimmersubstrat in Wasser suspendiert und zur Belegung mit einer ersten Schicht eine Lösung von $TiCl_4$, zur Belegung mit einer zweiten Schicht eine Lösung aus $FeCl_3$ und $TiCl_4$, zur Belegung mit einer dritten Schicht eine Lösung aus SnO_2 und zur Belegung mit einer vierten Schicht eine Lösung aus $TiCl_4$ zugegeben. Nach Filtration und Waschen wird das Pigment bei 120°C bis 200°C getrocknet und bei 820°C kalziniert. Die CN 101289580 A enthält keinen Hinweis auf eine Abstandslage in der Beschichtung.

[0009] EP 1 422 268 A2 offenbart ein Pigment mit Mehrschichtaufbau, wobei dieses Pigment zwei oder mehr Metalloxidschichten aufweist, wobei das wenigstens eine Metall(ion) der Metalloxidschicht aus der Gruppe, die aus Cer, Zinn, Titan, Eisen, Zink und Zirkonium, besteht, ausgewählt wird. Ziel dieser Anmeldung sind hochchromatische und hochbrillante Pigmente, welche in ihrer Beschichtung möglichst wenig und möglichst kleine Poren aufweisen. Ein geringes Porenvolumen soll gemäß EP 1 422 268 A2 eine optisch hochwertige Beschichtung gewährleisten.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein hochchromatisches Pigment mit hohem Glanz und hoher Deckkraft zur Verfügung zu stellen, welches eine hohe mechanische Stabilität und eine hohe Chemikalienstabilität aufweist und gleichzeitig mit geringem Materialeinsatz auf einfache Art und Weise herstellbar ist.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines absorbierenden Effektpigments, welches ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat und eine dem Substrat aufgebrachte Beschichtung umfasst, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1 die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
a) eine Schicht 2, umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat,
b) eine Schicht 3, umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, aufweist, wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen umfasst und die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind.

[0012] Mit "unterbrochen" ist erfindungsgemäß gemeint, dass die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage voneinander beabstandet sind bzw. auf Abstand gehalten werden.

[0013] Mit dem allgemeinen Ausdruck "Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat" ist erfindungsgemäß gemeint "Metalloxid und/oder Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat". Dies gilt auch dann, wenn das Metall bzw. Metallion spezifiziert ist, beispielsweise als Titan(ion), Eisen(ion), Zinn(ion), Zirkonium(ion), etc.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform liegt die optionale Schicht 1 direkt auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat, die Schicht 2 folgt direkt auf die Schicht 1 und die Schicht 3 folgt auf die Schicht 2, wobei die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind.

[0015] Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt die Schicht 2 direkt auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat und die Schicht 3 folgt auf die Schicht 2, wobei die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind.

[0016] Bevorzugte Weiterbildungen des absorbierenden Effektpigments sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 9 angegeben.

[0017] Des Weiteren wird die Aufgabe durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments gelöst, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(i) Optionales Aufbringen einer nicht kalzinierten Schicht, die Zinnoxid-, Zinnhydroxid- und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht, auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat,
(ii) sequentielles Aufbringen von drei nicht kalzinierten Schichten A, B und C aus oder mit jeweils wenigstens einem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Schichten A, B und C unmittelbar aufeinander angeordnet werden und wobei das in der Schicht B aufgebrachte wenigstens eine Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat in Bezug auf das Metallion verschieden von dem oder den Metallion(en) der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate der Schicht A und/oder Schicht C ist,
(iii) Kalzinieren des in Schritt (ii) erhaltenen Produktes bei einer Temperatur aus einem Bereich von 600°C bis 1000°C unter Erhalt des absorbierenden, wenigstens eine Abstandslage umfassenden, Effektpigmentes.

[0018] Alternativ wird die Aufgabe durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments gelöst, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(i) Sequentielles Aufbringen von zwei nicht kalzinierten Schichten B und C aus oder mit jeweils wenigstens einem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat auf ein kalziniertes einfach oder mehrfach beschichtetes nichtmetallisches Substrat, wobei die Schichten B und C unmittelbar aufeinander angeordnet werden und wobei das in der Schicht B aufgebrachte wenigstens eine Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat in Bezug auf das Metallion verschieden von dem oder den Metallion(en) des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats der Schicht C und/oder der Schicht, welche in Richtung Substrat unmittelbar an die Schicht B angrenzt, ist,
(ii) Kalzinieren des in Schritt (i) erhaltenen Produktes bei einer Temperatur aus einem Bereich von 600°C bis 1000°C unter Erhalt des absorbierenden, wenigstens eine Abstandslage umfassenden, Effektpigmentes.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments in kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen, Folien, Textilien, keramischen Materialien, Gläsern, Farben, Druckfarben, Tinten, Lacken und/oder Pulverlacken.

[0020] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird des Weiteren durch Bereitstellung eines Gegenstandes gelöst, wobei der Gegenstand wenigstens ein erfindungsgemäßes absorbierendes Effektpigment aufweist.

[0021] Die zu beschichtenden nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate können aus der Gruppe, bestehend aus natürlichen Glimmerplättchen, synthetischen Glimmerplättchen, Eisenglimmer, Glasplättchen, Eisenoxidplättchen, SiO_2-Plättchen, Al_2O_3-Plättchen, Kaolinplättchen, Talkplättchen und Bismuthoxychloridplättchen, ausgewählt werden. Erfindungsgemäß können die absorbierenden Effektpigmente auch auf Gemischen der vorstehend angegebenen nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate basieren. Die vorgenannten nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate können auch eine oder mehrere Schichten aus oder mit wenigstens einem hoch- und/oder niedrigbrechendem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat aufweisen. So können als Substrate also auch einfach oder mehrfach beschichtete Perlglanzpigmente oder Interferenzpigmente verwendet werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Substrate unbeschichtete, nichtmetallische plättchenförmige Substrate.

[0022] Bevorzugt werden die nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate aus der Gruppe, bestehend aus natürli-

chen Glimmerplättchen, synthetischen Glimmerplättchen, Glasplättchen, SiO_2-Plättchen, Al_2O_3-Plättchen und deren Gemische, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden die nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate aus der Gruppe, bestehend aus natürlichen Glimmerplättchen, synthetischen Glimmerplättchen, Glasplättchen und deren Gemische, ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt sind als nichtmetallische plättchenförmige Substrate synthetische Glimmerplättchen und/oder Glasplättchen sowie deren Gemische. Insbesondere Glasplättchen sind als nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat bevorzugt.

[0023] Die als Substrat verwendbaren Glasplättchen können im Hinblick auf ihre Zusammensetzung aus Silikatglas, wie Kalknatronglas, Bleikristallglas, E-Glas, A-Glas, C-Glas, ECR-Glas, Duranglas, Fensterglas, Laborglas, Aluminosilikatglas oder Borosilikatglas bestehen. Bevorzugt weisen die Glasplättchen eine Zusammensetzung entsprechend der Lehre, insbesondere entsprechend dem Hauptanspruch der EP 1 980 594 B1, besonders bevorzugt entsprechend der Lehre, insbesondere entsprechend dem jeweiligen Hauptanspruchs der EP 1 829 833 B1 oder der EP 2 042 474 B1, auf. Die Herstellung der als Substrat einsetzbaren Glasplättchen erfolgt vorzugsweise nach dem in

[0024] EP 289 240 B1 beschriebenen Verfahren.

[0025] Bei einer weiteren Ausführungsform können die Glasplättchen durch den Zusatz von wenigstens einem anorganischen Farbmittel bei ihrer Herstellung gezielt eingefärbt werden. Geeignete Farbmittel sind solche, die sich bei der jeweiligen Schmelztemperatur der Glaszusammensetzung nicht zersetzen. Der Anteil an Farbmittel liegt hierbei bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 1 Gew.-% bis 35 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Glaszusammensetzung. Geeignete Farbmittel sind insbesondere elementare Edelmetalle, wie Au, Pd oder Pt, die Kationen oder komplexe Anionen der Elemente Cu, Cr, Mn, Fe, Ti und/oder Co sowie Mischungen der vorstehend aufgeführten Farbmittel.

[0026] Bei einer weiteren Ausführungsform liegt der Brechungsindex der als Substrat einsetzbaren Glasplättchen in einem Bereich von 1,45 bis 1,80, vorzugsweise in einem Bereich von 1,50 bis 1,70.

[0027] Bei einer weiteren Ausführungsform können die plättchenförmigen Substrate, insbesondere Glasplättchen, mit einer Schicht, die Siliziumoxid, Siliziumhydroxid, Siliziumoxidhydrat umfasst oder daraus besteht, umhüllt sein. Beispielsweise kann durch die vorgenannte Beschichtung bei Verwendung von Glasplättchen die Glasoberfläche vor chemischer Veränderung, wie Quellung, Auslaugen von Glasbestandteilen oder Auflösung in aggressiven sauren Belegungslösungen, geschützt werden.

[0028] Die als Substrat verwendbaren synthetischen Glimmerplättchen können eine Zusammensetzung gemäß Hauptanspruch der CN 102718229 A oder gemäß Hauptanspruch der US 2014/0251184 A1 aufweisen. Sie können weiterhin gemäß den Angaben in der EP 0 723 997 A1, Seite 3 bis Seite 4 hergestellt werden.

[0029] Bei den als Substrat verwendbaren synthetischen Glimmerplättchen handelt es sich vorzugsweise um Fluorphlogopit der Formel $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$, $KMg_2½(Si_4O_{10})F_2$ oder $NaMg_2½(Si_4O_{10})F_2$, insbesondere um Fluorphlogopit der Formel $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$, welcher gemäß Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) vorzugsweise die in Tabelle 1 genannten Bestandteile als jeweiliges Metalloxid in den dort aufgeführten Bereichen umfasst.

Tabelle 1: Bevorzugte Zusammensetzungen von synthetischen Glimmerplättchen gemäß RFA

Zusammensetzung synthetischer Glimmerplättchen, Angaben in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der synthetischen Glimmerplättchen	
SiO_2	38 bis 46
Al_2O_3	10 bis 14
K_2O	9 bis 13
Fe_2O_3	0,01 bis 0,25
MgO	26 bis 34
MnO	0 bis 0,05
Na_2O	0 bis 13

[0030] Die mittlere Dicke der zu beschichtenden nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate liegt bevorzugt in einem Bereich von 50 nm bis 5000 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 60 nm bis 3000 nm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 70 nm bis 2000 nm. Unter der mittleren Dicke wird erfindungsgemäß das arithmetische Mittel verstanden, sofern nicht anders angegeben.

[0031] Bei einer Ausführungsform liegt die mittlere Dicke für Glasplättchen als zu beschichtendes nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat in einem Bereich von 750 nm bis 1500 nm, bevorzugt in einem Bereich von 850 nm bis 1400 nm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 900 nm bis 1300 nm.

[0032] Dünnere plättchenförmige Substrate führen zu einer geringeren Gesamtdicke der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente. So sind als nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat ebenfalls bevorzugt Glasplättchen, deren mittlere Dicke in einem Bereich von 50 nm bis 700 nm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 101 nm bis 600 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 160 nm bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich 200 nm bis 400 nm liegt.

[0033] Bei einer weiteren Ausführungsform liegt die mittlere Dicke der natürlichen oder synthetischen Glimmerplättchen als zu beschichtendes nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat bevorzugt in einem Bereich von 80 nm bis 1300 nm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 90 nm bis 1000 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 99 nm bis 800 nm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 200 nm bis 600 nm.

[0034] Beschichtet man nichtmetallische plättchenförmige Substrate unterhalb einer mittleren Dicke von 50 nm mit beispielsweise hochbrechenden Metalloxiden, so werden extrem bruchempfindliche Pigmente erhalten, die schon beim Einarbeiten in das jeweilige Anwendungsmedium zerbrechen können, was wiederum eine signifikante Herabsetzung des Glanzes bedingt.

[0035] Oberhalb einer mittleren Substratdicke von 5000 nm können die Pigmente insgesamt zu dick werden. Damit geht eine schlechtere spezifische Deckfähigkeit einher, d.h. die abgedeckte Fläche pro Gewichtseinheit an erfindungsgemäßem absorbierendem Effektpigment ist geringer. Außerdem orientieren sich derartig dicke Pigmente in geringerem Ausmaß planparallel zum Untergrund im Anwendungsmedium. Aus einer schlechteren Orientierung wiederum resultiert ein verminderter Glanz. Auch im Hinblick auf die Haptik können insgesamt zu dicke Effektpigmente unvorteilhaft in einer Anwendung sein.

[0036] Bei einer Ausführungsform beträgt die relative Standardabweichung der Dickenverteilung der nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate 15% bis 100%, bevorzugt 17% bis 70%, besonders bevorzugt 19% bis 61% und ganz besonders bevorzugt 21% bis 41%. Die relative Standardabweichung in [%] ist dabei der Quotient aus berechneter Standardabweichung und mittlerer Dicke.

[0037] Die mittlere Dicke des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrates wird anhand eines gehärteten Lackfilmes, in dem die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente im Wesentlichen planparallel zum Untergrund ausgerichtet sind, gemäß den nachstehenden Angaben in Abschnitt IIk "Bestimmung der mittleren Dicke der nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate, der mittleren Schichtdicke der Schichten 2 und 3, der mittleren Schichtdicke der gesamten Beschichtung, der mittleren Höhe h_a der Abstandslage sowie der mittleren Höhe h_H der Hohlräume" bestimmt. Hierzu wird ein Querschliff des gehärteten Lackfilmes unter einem Rasterelektronen¬mikroskop (REM) untersucht, wobei die Dicke des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrates von wenigstens 100 Effektpigmenten bestimmt und statistisch gemittelt wird. Mit dem Begriff "mittlere" ist erfindungsgemäß stets der arithmetische Mittelwert gemeint, sofern nicht anders angegeben.

[0038] Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden anhand von Querschliffen der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit dem Rasterelektronenmikroskop Supra 35 (Fa. Zeiss) erhalten.

[0039] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente umfassen optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht. Die Schicht 1 kann optional mit einer direkt an die Schicht 1 angrenzenden Schicht, beispielsweise der Schicht 2, zumindest teilweise als Mischschicht vorliegen.

[0040] Bei den Schichten 2 und 3 der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente handelt es sich nach Kalzination vorzugsweise jeweils um eine hochbrechende Schicht, deren Brechungsindex bevorzugt bei $n > 1,8$, besonders bevorzugt bei $n \geq 1,9$ und ganz besonders bevorzugt bei $n \geq 2,1$ liegt. Die Auswahl der wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen in den Schichten 2 und 3 erfolgt erfindungsgemäß so, dass das oder die sich daraus bildenden Metalloxid(e), Metallhydroxid(e) und/oder Metalloxidhydrat(e) in den Schichten 2 oder 3 vorzugsweise jeweils einen gemittelten Brechungsindex von $n > 1,8$ aufweist oder aufweisen.

[0041] Das wenigstens eine Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat der Schichten 2 oder 3 umfasst wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und Co, weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ag, Zn, Cu und Ce, weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Ag, Zr und Ce, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Sn, Ag, Zr und Ce, und ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Zr, Fe und Sn. Erfindungsgemäß erfolgt hierbei die Auswahl der wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen so, dass die resultierenden erfindungsgemäßen Effektpigmente absorbierend sind. Unter "absorbierende(n) Effektpigmente" wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass ihr Deckungsquotient Dq, definiert als $D_q = \frac{L^{*25}_{schwarz}}{L^{*25}_{weiß}}$, bei $\geq 0,41$, bevorzugt bei $\geq$, 0,45 besonders bevorzugt bei $\geq 0,50$ und ganz besonders bevorzugt bei $\geq 0,55$ liegt. Der Deckungsquotient wird hierbei anhand von Lackapplikationen auf Schwarz-Weiß-Deckungskarten (Byko-Chart 2853, Fa. Byk-Gardner) eines mit 6 Gew.-% des jeweiligen erfindungsgemäßen Effektpigments versetzten Nitrocelluloselacks (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; Fa. Morton) gemäß den nachfolgenden Angaben im Abschnitt IIc "Deckungsvergleich" bestimmt.

$L^{*25}_{schwarz}$ bzw. $L^{*25}_{weiß}$ sind dabei die unter einem Messwinkel von 25° auf schwarzem bzw. weißem Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarten, vorzugsweise mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac der Fa. Byk-Gardner gemessenen Helligkeitswerte.

[0042] der Anteil an nichtfärbenden Metallionen ausgewählt aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba, und Zn bevorzugt bei insgesamt ≤ 40 Gew.-%, besonders bevorzugt liegt der Anteil an nichtfärbenden Metallionen in einem Bereich von insgesamt 0,1 Gew.-% bis 35 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 1 Gew.-% bis 24 Gew.-%, und der Anteil an färbenden Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr und Co, liegt bevorzugt bei insgesamt ≥ 4 Gew.-%, besonders bevorzugt liegt der Anteil an färbenden Metallionen in einem Bereich von insgesamt 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 20 Gew-% bis 72 Gew.-%, jeweils bestimmt mittels RFA, jeweils berechnet als elementares Metall und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments. Hierbei liegt das Gewichtsverhältnis von nichtfärbenden Metallionen zu färbenden Metallionen in dem erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigment bevorzugt bei < 20, weiter bevorzugt bei < 10, besonders bevorzugt bei < 1 und ganz besonders bevorzugt bei <0,8.

[0043] Färbende Metallionen aus der Gruppe der Metalle Ti und Sn betreffen insbesondere Ti der Oxidationsstufe +3 und Sn der Oxidationsstufe +2.

[0044] Die wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen liegen vorzugsweise entweder homogen in den Schichten 2 und/oder 3 verteilt vor oder bilden hierin einen Gradienten aus. In Ausnahmefällen können die wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen auch inhomogen verteilt in den Schichten 2 und/oder 3 vorliegen.

[0045] Mit "wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen" ist erfindungsgemäß gemeint, dass wenigstens zwei Metallionen verschiedener Elemente vorliegen, beispielsweise Titan- und Eisenionen, oder Titan- und Zinnionen, oder Titan- und Zirkoniumionen, oder Eisen- und Zinnionen, oder Eisen- und Zirkoniumionen, etc. Die verschiedenen Metallionen können dabei in einer Mischung von Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten und/oder auch in Mischoxiden und/oder Mischhydroxiden und/oder Mischoxidhydraten in der Schicht 2 und/oder Schicht 3 des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmentes vorliegen. Die Schicht 2 und/oder Schicht 3 können diese Mischung von Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten und/oder Mischoxiden und/oder Mischhydroxiden und/oder Mischoxidhydraten umfassen oder daraus bestehen.

[0046] Vorzugsweise liegt erfindungsgemäß bei Verwendung der Metallionen Ti und Fe in der Schicht 2 und/oder in der Schicht 3 in dem kalzinierten erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigment der Eisenionen enthaltende Anteil der jeweiligen Schicht als Eisentitanat, vorzugsweise als Pseudobrookit und/oder Pseudorutil, vor.

[0047] Bei einer Ausführungsform umfasst eine der beiden Schichten 2 oder 3 lediglich eine Art Metallion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn und Zr, besonders bevorzugt bestehend aus Fe, Ti und Sn. Entsprechend weist die jeweils andere der beiden Schichten 3 oder 2 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen auf, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn, Zr und Fe, weiter bevorzugt bestehend aus Ti, Sn und Fe.

[0048] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen sowohl die Schicht 2 als auch die Schicht 3 wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat aus oder mit wenigstens zwei Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn, Zr und Fe, weiter bevorzugt bestehend aus Ti, Sn und Fe..

[0049] Bei einer weiteren Ausführungsform sind die durch die Abstandslage unterbrochenen Schichten 2 und 3 in Bezug auf die jeweilige Zusammensetzung nahezu identisch.

[0050] Umfassen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wenigstens ein färbendes Metallion ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag und Ce, so liegt deren Anteil, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, bevorzugt bei insgesamt ≥ 4 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 6 Gew.-% bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 8 Gew.-% bis 79 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 10 Gew.-% bis 76 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Effektpigments.

[0051] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und Co, wobei wenigstens eines dieser beiden Metallionen aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn, Zr und Zn ausgewählt ist und wobei der Anteil an färbenden Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag und Ce, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, bevorzugt bei insgesamt > 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments, liegt.

[0052] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate, wobei die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate die Metalle Ti und Fe umfassen oder sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Ti zu Fe, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, bei < 15, bevorzugt bei < 10, besonders bevorzugt bei < 5

und ganz besonders bevorzugt bei < 1 und wobei der Anteil an Fe, bestimmt mittels RFA und berechnet als elementares Metall, bevorzugt bei > 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments, liegt.

[0053] Bei einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate, wobei die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate die Metalle Fe und Sn umfassen oder sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Fe zu Sn, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, bevorzugt aus einem Bereich von 1 bis 80, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 2 bis 60, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 3 bis 50 und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 40 liegt, und wobei der Anteil an Sn, bestimmt mittels RFA und berechnet als elementares Metall, bevorzugt aus einem Bereich von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 2 Gew.-% bis 19 Gew.-% und besonders bevorzugt aus einem Bereich von 4 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments, ausgewählt ist.

[0054] Bei einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate, wobei die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate die Metalle Fe und Zr umfassen oder sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Fe zu Zr, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, aus einem Bereich von 1 bis 75, bevorzugt aus einem Bereich von 2 bis 65, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 4 bis 48 und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 8 bis 36, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments, ausgewählt ist.

[0055] Die Metalloxid-, Metallhydroxid- und/oder Metalloxidhydratgehalte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente werden als jeweiliges Metalloxid mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt und können als jeweiliges elementares Metall berechnet werden. Hierzu wird das absorbierende Effektpigment in eine Lithiumtetraboratglastablette eingearbeitet, in Festprobenmessbechern fixiert und daraus vermessen. Als Messgerät diente das Gerät Advantix ARL, Fa. Thermo Scientific.

[0056] Die mittlere Schichtdicke der Schicht 1 beträgt bevorzugt weniger als 10 nm, besonders bevorzugt weniger als 5 nm und ganz besonders bevorzugt weniger als 3 nm, wobei die Schicht 1 das nichtmetallische plättchenförmige Substrat bzw. eine optional vorhandene Beschichtung vollständig umhüllt oder nicht vollständig umhüllt.

[0057] Die mittlere Schichtdicke der Schichten 2 und 3 der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente liegt jeweils bevorzugt in einem Bereich von 30 nm bis 350 nm, weiter bevorzugt jeweils in einem Bereich von 35 nm bis 310 nm, weiter bevorzugt jeweils in einem Bereich von 90 nm bis 340 nm, besonders bevorzugt jeweils in einem Bereich von 40 nm bis 280 nm und ganz besonders bevorzugt jeweils in einem Bereich von 50 nm bis 210 nm.

[0058] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die mittlere Schichtdicke der Schichten 2 und 3 nahezu gleich.

[0059] Unter einer "nahezu gleichen mittleren Schichtdicken" wird erfindungsgemäß verstanden, dass der Quotient aus der mittleren Schichtdicke der Schicht 2 und der mittleren Schichtdicke der Schicht 3 bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 1,8, weiter bevorzugt in einem Bereich von 0,7 bis 1,6, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,8 bis 1,4 und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,9 bis 1,2 liegt.

[0060] Bei einer weiteren Ausführungsform ist bei stofflich unterschiedlicher Zusammensetzung der Schichten 2 und 3 deren jeweilige optische Schichtdicke annähernd gleich, wobei die optische Schichtdicke der Schichten 2 und 3 der bekannten Lambda/4 Regel folgen kann oder auch nicht. Die optische Schichtdicke ist definiert als Produkt aus Brechungsindex und mittlerer Schichtdicke der jeweiligen Schicht.

[0061] Die mittlere Schichtdicke der gesamten Beschichtung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente liegt vorzugsweise bei ≤ 800 nm. Bevorzugt liegt die mittlere Schichtdicke der gesamten Beschichtung in einem Bereich von 45 nm und 650 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 65 nm und 530 nm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 80 nm und 380 nm.

[0062] Unter gesamter Beschichtung wird die komplette Beschichtung, die sich ausgehend von der Substratoberfläche senkrecht von dieser in einer Richtung erstreckt, verstanden.

[0063] Bei einer Ausführungsform beträgt die relative Standardabweichung der Schichtdickenverteilung der Schichten 2 und 3 2% bis 74%, bevorzugt 3% bis 63%, besonders bevorzugt 4% bis 57% und ganz besonders bevorzugt 5% bis 49% und der Schichtdickenverteilung der gesamten Beschichtung 0,3% bis 31%, bevorzugt 1% bis 27% besonders bevorzugt 1,2% bis 24% und ganz besonders bevorzugt 1,9% bis 22%. Die relative Standardabweichung in [%] ist dabei der Quotient aus berechneter Standardabweichung und mittlerer Dicke.

[0064] Die Abstandslage zwischen den Schichten 2 und 3 ist vorzugsweise im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnet. Unter "im Wesentlichen parallel" wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass in einer rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahme eine durch eine Abstandslage gelegte Regressionsgerade in Bezug auf eine an die Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats gelegte Regressionsgrade eine Steigung von vorzugsweise nahe Null aufweist.

[0065] Die Position der Abstandslage innerhalb der gesamten Beschichtung kann variieren. Sind beispielsweise die mittleren Schichtdicken der Schichten 2 und 3 nahezu identisch, liegt die Abstandlage, in Bezug auf die gesamte Be-

schichtung, vorzugsweise aus optionaler Schicht 1 sowie den Schichten 2 und 3, etwa in der Mitte der gesamten Beschichtung, da die optionale Schicht 1 bevorzugt äußerst dünn, besonders bevorzugt nur wenige Atomlagen dick, ist. Die Abstandslage ist vorzugsweise, in Bezug auf die gesamte Beschichtung, zwischen dem ersten Sechstels und dem sechsten Sechstels der gesamten Beschichtung angeordnet. Mit dem ersten Sechstel wird hierbei der dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat zugewandte Anteil und mit dem sechsten Sechstel der dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat abgewandte Anteil der gesamten Beschichtung bezeichnet (Abbildung 7).

[0066] Die zwischen den Schichten 2 und 3 ausgebildete Abstandslage weist vorzugsweise Verbindungen, die auch als Abstandshalter bezeichnet werden können, auf, welche die beidseits der Abstandslage angrenzenden Schichten zum einen miteinander verbinden und zum anderen voneinander auf Abstand halten. Wie aus rasterelektronenmikroskopisch aufgenommenen Querschliffaufnahmen ersichtlich, können diese Verbindungen bzw. Abstandshalter, z.B. in Form von Stegen oder Säulen, im Winkel von etwa 90°, beispielsweise von 80° bis 100°, zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat angeordnet sein. Sie können aber auch jeden beliebigen anderen Winkel zwischen 5° und 175° einnehmen. Bevorzugt sind die Abstandshalter, insbesondere Stege, vorzugsweise die Längsachsen der Abstandshalter, bevorzugt Stege, in einem Winkel aus einem Bereich von 15° bis 150° und besonders bevorzugt in einem Winkel aus einem Bereich von 35° bis 135°, jeweils zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnet. Bei der Bestimmung des Winkels bildet die Substratebene den ersten Schenkel. Eine der Außenseiten des jeweils betrachteten Steges bildet den zweiten Schenkel. Ausgehend vom Winkelscheitel der beiden Schenkel wird der eingeschlossene Winkel bestimmt, wobei in der Draufsicht auf die rasterelektronenmikroskopisch aufgenommenen Querschliffaufnahmen 0° links und 180° rechts in der Substratebene liegend angenommen wird.

[0067] Die Verbindungen bzw. Abstandshalter können verschiedene geometrische Formen annehmen und sind vorzugsweise gleichmäßig über die gesamte Abstandslage verteilt. Beispielsweise können die Verbindungen bzw. Abstandshalter netzartig, gitterartig, leiterartig, schwammartig oder wabenförmig vorliegen. Teilweise können auch Strukturelemente erkennbar sein, die denen in einem photonischen oder inversen photonischen Kristall, wie beispielsweise aus EP 2 371 908 A2, EP 1 546 063 A1 oder EP 1 121 334 A1 bekannt, ähnlich sind.

[0068] Die Verbindungen bzw. Abstandshalter umfassen wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat. Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Verbindungen bzw. Abstandshalter eine identische stoffliche Zusammensetzung wie die sich beidseits der Abstandslage befindlichen Schichten. Auch kann alternativ innerhalb der Verbindungen bzw. Abstandshalter ein Gradient zwischen verschiedenen Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten ausgebildet sein.

[0069] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Verbindungen bzw. Abstandshalter ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate wenigstens zwei Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und Co, weiter bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ag, Zn, Cu und Ce, besonders bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Zr, Ag und Ce, und ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Ti, Fe und Sn umfassen oder sind.

[0070] Die Erfinder gehen davon aus, dass die Verbindungen bzw. Abstandshalter auch eine mechanische Stabilisierung der angrenzenden Schichten und somit des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments bewirken können. Vermutlich bildet sich aufgrund der Anzahl an Verbindungen bzw. Abstandshaltern, der verschiedenartigen Winkel und geometrischen Formen, welche die Verbindungen bzw. Abstandshalter innerhalb der Abstandslage einnehmen können, und deren vorzugsweise gleichmäßig flächigen Verteilung innerhalb der Abstandslage, ein mechanisch sehr stabiles Effektpigment aus. Die Haftung zwischen der gesamten Beschichtung und dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat ist bei den erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmenten sehr gut. Selbst extreme Scherbedingungen, wie sie im sogenannten Waring Blender Test auftreten, überstehen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente ohne nachweisbare Beschädigung. Die Durchführung des Waring Blender Tests ist nachfolgend in Abschnitt IIf "Waring Blender Test" beschrieben.

[0071] Neben ihrer überraschend guten mechanischen Stabilität verfügen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente über eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit, wie dies gemäß den nachfolgenden Ausführungen im Abschnitt IIg "Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit" erläutert wird.

[0072] Die Abstandslage der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente besitzt bevorzugt eine mittlere Höhe h_a aus einem Bereich von 5 nm bis 120 nm, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 9 nm bis 95 nm, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 16 nm bis 76 nm, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 21 nm bis 69 nm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 22 nm bis 62 nm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 26 nm bis 56 nm (Abbildung 6).

[0073] Zur Bestimmung der mittleren Höhe h_a der Abstandslage, der mittleren Schichtdicke der Schichten 2 und 3 sowie der mittleren Schichtdicke der gesamten Beschichtung wird anhand von rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahmen die obere und untere Substratoberfläche jeweils als Basislinie herangezogen. Mit oberer und unterer Substratoberfläche ist in der rasterelektronischen Querschliffaufnahme jeweils die längere Seite des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats gemeint. Die Basislinie wird in die rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme

entlang der Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats gelegt. Die rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahmen wurden mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware AxioVision 4.6.3. (Fa. Zeiss) untersucht. Im 90° Winkel zu diesen beiden Basislinien werden im 50 nm Abstand so viele parallele Linien eingezogen, dass über das in der rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme gezeigte Effektpigment ein Raster gelegt ist (Abbildung 4). Die Vergrößerung der rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahme beträgt vorzugsweise mindestens 50000-fach, bezogen auf Polaroid 545 (4" x 5"). Ausgehend von der jeweiligen Basislinie vom nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat werden in Richtung der jeweils außenliegenden Schicht 3 die Schnittpunkte zwischen der senkrecht zu der jeweiligen Basislinie angeordneten parallelen Linien mit den jeweiligen Grenzflächen der optionalen Schicht 1 zur Schicht 2, der Schicht 2 zur Abstandslage, der Abstandslage zur Schicht 3 und der Schicht 3 zur Umgebung bzw. zu einer etwaig weiter aufgebrachten Schicht manuell vermessen. Hierbei kann es vorkommen, dass eine der im 50 nm Abstand eingezeichneten Linien direkt über einer Verbindungsstelle bzw. einem Abstandshalter zu liegen kommt. In diesem Fall wird nur der jeweilige Schnittpunkt der Linie an der Grenzfläche Schicht 3 zur Umgebung bzw. zu einer etwaig weiter aufgebrachten Schicht erfasst.

[0074] Aus diesen Messwerten ergeben sich die Schichtdicken der Schichten 2 und 3, die Schichtdicke der gesamten Beschichtung sowie die Höhe h_a der Abstandslage durch Differenzbildung. Die Schichtdicke der Schicht 2 ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen vermessenen Schnittpunkte an den jeweiligen Grenzflächen Schicht 2 zur Abstandslage und entweder der optionalen Schicht 1 zur Schicht 2 oder der Basislinie zur Schicht 2. Die Schichtdicke der Schicht 3 ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen vermessenen Schnittpunkte der Schicht 3 zur Umgebung bzw. einer etwaig weiter aufgebrachten Schicht und der Abstandslage zur Schicht 3. Die Schichtdicke der gesamten Beschichtung ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen Schnittpunkte der Schicht 3 zur Umgebung bzw. zu einer etwaig weiter aufgebrachten Schicht und der jeweiligen Basislinie. Die Höhe h_a der Abstandslage ergibt sich aus der Differenz der jeweiligen vermessenen Schnittpunkte Abstandslage zur Schicht 3 und Schicht 2 zur Abstandslage.

[0075] Aus den auf die Weise bestimmten Einzelwerten der Schichtdicken bzw. der Höhe h_a werden die jeweiligen arithmetischen Mittelwerte gebildet, um die oben angegebenen Werte der mittleren Schichtdicken bzw. der mittleren Höhe h_a zu bestimmen. Für eine aussagekräftige Statistik werden die oben beschriebenen Messungen an mindestens 100 der senkrecht zur Basislinien angeordneten parallelen Linien durchgeführt.

[0076] Die Höhe h_{ma} bezeichnet die Mitte der Abstandslage. Sie ergibt sich als Summe aus der Schichtdicke der optionalen Schicht 1, der Schicht 2 und der halben Höhe h_a der Abstandslage. Die relative Höhe h_{Rma} der Mitte der Abstandslage bildet sich aus dem Verhältnis von h_{ma} und der Schichtdicke der gesamten Beschichtung. Die Standardabweichung der relativen Höhe σh_{Rma} liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,2% bis 18%, weiter bevorzugt in einem Bereich von 0,3% bis 15%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,4% bis 11% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5% bis 8%. Die Standardabweichung der relativen Höhe σh_{Rma} ist ein Maß dafür, dass die Abstandslage in einer definierten Position parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats innerhalb der gesamten Beschichtung angeordnet ist.

[0077] Weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wenigstens eine weitere Abstandslage auf, so werden auch deren Höhe h_{ma} sowie deren relative Höhe der Mitte der wenigstens einen weiteren Abstandslage h_{Rma} über das vorstehend beschriebene Verfahren anhand von rasterelektronenmikroskopisch aufgenommenen Querschliffaufnahmen ermittelt. Die vorstehend angegebenen Werte für die Standardabweichung der relativen Höhe σh_{Rma} gelten für weitere Abstandslagen entsprechend.

[0078] Dem Fachmann ist bekannt, dass beispielsweise mit Titandioxid beschichtete Perlglanzpigmente in der Beschichtung Poren aufweisen, die über die gesamte Beschichtung statistisch verteilt sind (Abbildung 5). Diese Perlglanzpigmente weisen keine Abstandslage auf. Die Abstandslage sowie die sich innerhalb der Abstandslage befindlichen Hohlräume der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente sind dagegen nicht statistisch über die gesamte Beschichtung verteilt, sondern sind innerhalb der gesamten Beschichtung parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnet.

[0079] Die Abstände der Mittelpunkte der statistisch verteilten Poren zur Substratoberfläche wurden ebenfalls anhand rasterelektronenmikroskopischer Querschliffaufnahmen nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren bestimmt. Hierzu wurden im 90° Winkel zu der oberen und unteren Basislinie, die den beiden Oberflächen des plättchenförmigen Substrats entsprechen, im 50 nm Abstand so viele parallele Linien eingezogen, dass über das in der rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme gezeigte Perlglanzpigment ohne Abstandslage ein Raster gelegt war. Sofern eine der parallelen Linien über einer oder mehreren Poren zu liegen kam, wurde deren Höhe(n), deren Porenmittelpunkt(e) und der Abstand des Porenmittelpunkts oder der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche bestimmt. Aus der statistischen Verteilung der Porenmittelpunkte lässt sich ebenfalls eine Standardabweichung ermitteln.

[0080] Die Standardabweichung der Abstände der Mittelpunkte der statistisch verteilten Poren zur Substratoberfläche liegt in Perlglanzpigmenten aus dem Stand der Technik, also bei Perlglanzpigmenten ohne Abstandslage, bei > 20%. Die Standardabweichung der Abstände der Mittelpunkte der statistisch verteilten Poren zur Substratoberfläche unterscheidet sich somit im Wert deutlich von der Standardabweichung der relativen Höhe der Mitte der Abstandslage der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente.

[0081] Somit kann die Standardabweichung der Abstände der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche von Perlglanzpigmenten ohne Abstandslage der Standardabweichung der relativen Höhe der Mitte der Abstandslage von erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmenten gegenübergestellt werden.

[0082] Weiterhin wird mit Hilfe der oben beschriebenen Linien, welche im 50 nm Abstand in eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eingezeichnet werden, die Anzahl der Verbindungen bzw. Abstandshalter pro Mikrometer sowie die Steganzahldichte, definiert als die Anzahl der Verbindungen bzw. Abstandshalter pro Anzahl der Linien in Prozent, bestimmt.

[0083] Weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mehr als eine Abstandslage innerhalb der gesamten Beschichtung auf, so wird das soeben beschriebene Verfahren zur Vermessung der einzelnen Schichten und der Abstandslagen entsprechend übertragen.

[0084] Bei einer Ausführungsform beträgt die relative Standardabweichung der Höhenverteilung der Abstandslage 4% bis 75%, bevorzugt 7% bis 69% besonders bevorzugt 9% bis 63% und ganz besonders bevorzugt 13% bis 60%. Die relative Standardabweichung in [%] der Höhenverteilung ist dabei der Quotient aus der berechneten Standardabweichung und der mittleren Höhe.

[0085] Bei einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente innerhalb der wenigstens einen Abstandslage eine Anzahl an Verbindungen bzw. Abstandshaltern pro Mikrometer aus einem Bereich von 0 bis 11, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 0 bis 9, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 bis 7 und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 bis 3 auf.

[0086] Bei einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente innerhalb der wenigstens einen Abstandslage eine Steganzahldichte, definiert als Anzahl an Verbindungen bzw. Abstandshaltern pro Anzahl der Linien in Prozent, von < 85%, bevorzugt aus einem Bereich von 1 % bis 75 %, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 % bis 63 % und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 % bis 49 % auf.

[0087] Oberhalb einer Steganzahldichte von 85% wird im Sinne dieser Erfindung nicht mehr von einer Abstandslage gesprochen, da der hohe Anteil an Verbindungen bzw. Abstandshaltern dann zu einer weitestgehend durchgängigen Beschichtung führt.

[0088] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wenigstens eine, im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnete Abstandslage, wobei die wenigstens eine Abstandslage jeweils eine mittlere Höhe h_a aus einem Bereich von 19 nm bis 83 nm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 27 nm bis 66 nm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 33 nm bis 57 nm aufweist.

[0089] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wenigstens eine Abstandslage der mittleren Höhe h_a aus einem Bereich von 16 nm bis 79 nm, bevorzugt aus einem Bereich von 21 nm bis 66 nm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 23 nm bis 57 nm auf, wobei innerhalb der wenigstens einen Abstandslage die Anzahl an Verbindungen bzw. Abstandshaltern pro Mikrometer aus einem Bereich von 0 bis 8, bevorzugt aus einem Bereich von 0 bis 6, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 bis 5 und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 1 bis 4 ausgewählt ist.

[0090] Die Abstandslage umfasst neben den vorstehend beschriebenen Verbindungen bzw. Abstandshaltern Hohlräume. Diese Hohlräume werden räumlich durch die Schichten 2 und 3 sowie die Verbindungen bzw. Abstandshalter begrenzt.

[0091] Eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) dieser Hohlräume lässt keinen Schluss auf feste oder flüssige Materie zu, so dass die Erfinder mit den zum jetzigen Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Analysemethoden davon ausgehen, dass die Hohlräume innerhalb der Abstandslage ein Gas, vermutlich Luft, umfassen. Die Verbindungen bzw. Abstandshalter hingegen umfassen wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wie vorstehend ausgeführt.

[0092] Die Hohlräume innerhalb der Abstandslage der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente können eine mittlere Höhe h_H aus einem Bereich von 2 nm bis 119 nm, bevorzugt aus einem Bereich von 6 nm bis 105 nm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 11 nm bis 85 nm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 18 nm bis 53 nm, einnehmen. Unter der Höhe h_H wird der größte Abstand zwischen der untersten und obersten Hohlraumbegrenzung verstanden. Sie wird nach dem oben für die Höhe h_a beschriebenen Verfahren bestimmt, indem in rastelektronenmikroskopisch aufgenommenen Querschliffaufnahmen im 90° Winkel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrates im 50 nm Abstand parallele Linien eingezeichnet werden. Die Differenz der beiden Schnittpunkte dieser Linien mit der oberen und unteren Hohlraumbegrenzung stellt die Höhe h_H dar. Auch hier werden für eine aussagekräftige Statistik die oben beschriebenen Messungen an mindestens 100 Linien durchgeführt.

[0093] Mithin stellt die mittlere Höhe h_a einen Maximalwert für die mittlere Höhe h_H dar. Demnach können innerhalb der Abstandslage auch mehrere Hohlräume übereinander vorliegen.

[0094] Die mittlere Höhe der Abstandslage h_a sowie die mittlere Höhe der Hohlräume h_H wird anhand eines gehärteten Lackfilmes, in dem die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente im Wesentlichen planparallel zum Untergrund ausgerichtet sind, gemäß den Ausführungen in Abschnitt IIk "Bestimmung der der mittleren Dicke der nichtme-

tallischen plättchenförmigen Substrate, der mittleren Schichtdicke der Schichten 2 und 3, der mittleren Schichtdicke der gesamten Beschichtung, der mittleren Höhe h_a der Abstandslage sowie der mittleren Höhe h_H der Hohlräume" bestimmt. Hierzu wird ein Querschliff des gehärteten Lackfilmes unter einem Rasterelektronen¬mikroskop (REM), wie vorstehend für h_a beschrieben, untersucht. Alternativ zu diesen Querschliffen können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mittels des FIB-Verfahrens (FIB = focused ion beam) angeschnitten werden. Dazu wird ein feiner Strahl aus hochbeschleunigten Ionen (z.B. Gallium, Xenon, Neon oder Helium) mittels einer Ionenoptik auf einen Punkt fokussiert und zeilenweise über die zu bearbeitende Effektpigmentoberfläche geführt. Die Ionen geben beim Aufprall auf die Effektpigmentoberfläche einen Großteil ihrer Energie ab und zerstören die Beschichtung an diesem Punkt, was zu einem zeilenweisen Materialabtrag führt. Auch anhand der dann aufgenommenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kann nach dem oben beschriebenen Verfahren die mittlere Höhe h_a, die mittlere Schichtdicke der Schichten 2 und 3 sowie die mittlere Schichtdicke der gesamten Beschichtung ermittelt werden. Auch die mittlere Dicke des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats kann anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der durch das FIB-Verfahren angeschnittenen Effektpigmente bestimmt werden.

[0095] Bei einer weiteren Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente innerhalb der Abstandslage, verteilt über das gesamte Effektpigment und gemessen anhand rasterelektronenmikroskopischer Querschliffaufnahmen, einen Flächenanteil an Hohlräumen aus einem Bereich von 51% bis 99%, bevorzugt aus einem Bereich von 63% bis 96%, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 76% bis 95% und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 84% bis 94% und einen Flächenanteil an Verbindungen bzw. Abstandhaltern aus einem Bereich von 3% bis 49%, bevorzugt aus einem Bereich von 4% bis 37%, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 5% bis 24% und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 6% bis 16%.

[0096] Weiterhin ist bevorzugt, dass in der Abstandslage das durch die Verbindungen bzw. Abstandshalter eingenommene Gesamtvolumen kleiner ist als das durch die Hohlräume eingenommene Gesamtvolumen.

[0097] Bevorzugt beträgt in der Abstandslage das durch die Verbindungen bzw. Abstandshalter eingenommene Gesamtvolumen weniger als 50 Vol.-%, weiter bevorzugt weniger als 30 Vol.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Vol.-% des durch die Hohlräume eingenommenen Gesamtvolumens.

[0098] Bei den erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmenten sind die innerhalb der Abstandslage liegenden Hohlräume im Unterschied zu den Poren der Lehre nach EP 1 422 268 A2 ausdrücklich gewünscht. Gemäß EP 1 422 268 A2 ist eine Beschichtung mit geringer Porosität und möglichst kleinen Poren zum Erhalt von Pigmenten mit hohem Chroma und hoher Brillanz erforderlich. Die Pigmente gemäß EP 1 422 268 A2 weisen keine Abstandslage auf. Erfindungsgemäß nehmen die nicht willkürlich innerhalb der gesamten Beschichtung verteilten, sondern sich im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats innerhalb der Abstandslage befindlichen Hohlräume keinen negativen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente. Im Gegenteil, die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente zeichnen sich gegenüber einschichtig beschichteten Pigmenten durch einen höheren Glanz sowie ein höheres Chroma aus, gleiches nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, gleiche Teilchengröße und identische erste Beschichtung selbstverständlich vorausgesetzt. Dabei können in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke sowie der Art der Beschichtung unterschiedliche Interferenzfarben und/oder unterschiedliche Absorptionsfarben erhalten werden.

[0099] Erklären lassen sich der höhere Glanz und das höhere Chroma aus dem maximalen Brechungsindexunterschied zwischen der Abstandslage und den daran angrenzenden Schichten, was gemäß Fresnelschen Gesetz jeweils zu einer maximalen Lichtreflexion an diesen Grenzflächen führt. Für die Hohlräume wird hierbei der Brechungsindex von Luft von annähernd 1 zugrunde gelegt. Ein an der Abstandslage auftreffender Lichtstrahl wird an deren Grenzflächen teilreflektiert, wobei die jeweilige Intensität der Reflexion nach dem Fresnelschen Gesetz abhängig vom Brechungsindexunterschied der angrenzenden Schichten zur Abstandslage ist. Da an jeder einzelnen Grenzfläche eine solche Teilreflexion stattfindet, nimmt auch die Gesamtreflexion mit der Anzahl der Grenzflächen zu. Bei erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmenten wird ein Lichtstrahl somit mehrfach teilreflektiert, was sich in einem deutlich stärkeren Glanz und einer stärkeren Intensität der Interferenzfarbe im Vergleich zu herkömmlichen, einfach beschichteten Pigmenten auswirkt.

[0100] Sind die Hohlräume innerhalb der gesamten Beschichtung statistisch verteilt, also nicht im Wesentlichen parallel zum nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat, variiert die optische Weglänge innerhalb der gesamten Beschichtung. Dies hat zur Folge, dass die Interferenzbedingungen nicht ausreichend erfüllt sind und damit keine Verstärkung oder Auslöschung erfolgt.

[0101] Der Glanz der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wird anhand von Schwarz-Weiß-Deckungskarten mit Hilfe eines Micro-Tri-Gloss Glanzmessgerätes, Fa. Byk-Gardner, gemäß den nachfolgenden Ausführungen im Abschnitt IId "Glanzmessungen" bestimmt. Das Chroma der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wird ebenfalls anhand von Schwarz-Weiß-Deckungskarten mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac (Fa. Byk-Gardner) gemäß den nachfolgenden Ausführungen im Abschnitt IIb "Winkelabhängige Farbmessungen" bestimmt. Weitere optische Effekte, wie Glitzer und Körnigkeit, werden gemäß den nachfolgenden Ausführungen im Abschnitt IIe "Effektmessungen" bestimmt.

[0102] Bei einer Ausführungsform umfassen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente neben den vorstehend beschriebenen Schichten 1, 2 und 3 weitere hoch- und/oder niedrigbrechende Schichten, die entweder, betrachtet vom nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat aus, unterhalb oder oberhalb der Schichten 2 und 3 angeordnet sein können. Diese weiteren Schichten können Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate umfassen, wobei die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide, Metalloxidhydrate wenigstens einem Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und Co, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Zr, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe und Sn umfassen oder sind. Außerdem können diese weiteren Schichten semitransparente Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ag, Al, Cr, Ni, Au, Pt, Pd, Cu, Zn und Ti, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ag, Au und Cu, jeweils deren Legierungen und/oder Mischungen hiervon umfassen. Erfindungsgemäß werden die weiteren Schichten so ausgewählt, dass der Anteil an färbenden Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn, Mn, Cu, Cr, Co, Ag und Ce, jeweils bestimmt mittels RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, bevorzugt bei insgesamt > 4 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 5 Gew.-% bis 82 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 7 Gew.-% bis 72 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 10 Gew.-% bis 68 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Effektpigments, liegt. Weiterhin liegt der Anteil an wenigstens einem semitransparenten Metall, bestimmt mittels RFA, bevorzugt bei insgesamt ≥ 1 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von insgesamt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Effektpigments. Umfassen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente, unabhängig davon, ob im nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat oder in der Beschichtung, wenigstens ein färbendes Metallion und wenigstens ein semitransparentes Metall, so liegt deren Anteil vorzugsweise bei insgesamt ≥ 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des absorbierenden Effektpigments.

[0103] Bei einer Ausführungsform kann jede der Schichten der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit einer Dotierung versehen sein, wobei die Dotierung Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate umfassen kann, und die Metallionen der Metalloxide, Metallhydroxide, und/oder Metalloxidhydrate wenigstens einem Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Al, Ce, Zr oder Sn, bevorzugt Al, Zr oder Sn, umfasst oder ist. Der Anteil an Dotierung liegt bevorzugt bei insgesamt ≤ 1 Gew.-%, besonders bevorzugt bei insgesamt ≤ 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei insgesamt ≤ 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der absorbierenden Effektpigmente.

[0104] Bei einer weiteren Ausführungsform kann die gesamte Beschichtung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente neben der Abstandslage zwischen den Schichten 2 und 3 wenigstens eine weitere Abstandslage umfassen, welche auch im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnet ist. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente nicht mehr als vier Abstandslagen innerhalb der gesamten Beschichtung auf, da deren optische Qualität dann abnimmt. Erfindungsgemäß befindet sich, auch wenn das erfindungsgemäße absorbierende Effektpigment mehr als eine Abstandlage umfasst, in Bezug auf die gesamte Beschichtung weder im ersten Sechstel noch im sechsten Sechstel der gesamten Beschichtung eine Abstandslage.

[0105] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente können eine beliebige mittlere Teilchengröße D_{50} aufweisen. Die D_{50}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente liegen vorzugsweise in einem Bereich von 3 μm bis 350 μm. Bevorzugt liegen die D_{50}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in einem Bereich von 4 μm bis 211 μm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 6 μm bis 147 μm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 7 μm bis 99 μm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 8 μm bis 56 μm. Äußerst bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente einen D_{50}-Wert aus einem Bereich von 3 bis 15 μm oder aus einem Bereich von 10 bis 35 μm oder aus einem Bereich von 25 bis 45 μm oder aus einem Bereich von 30 bis 65 μm oder aus einem Bereich von 40 bis 140 μm oder aus einem Bereich von 135 bis 250 μm auf.

[0106] Die D_{10}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente umfassen vorzugsweise einen Bereich von 1 bis 120 μm. Besonders bevorzugt liegen die D_{10}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in einem Bereich von 1 μm bis 5 μm oder in einem Bereich von 5 μm bis 25 μm oder in einem Bereich von 10 μm bis 30 μm oder in einem Bereich von 20 μm bis 45 μm oder in einem Bereich von 25 μm bis 65 μm oder in einem Bereich von 75 bis 110 μm.

[0107] Die D_{90}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente umfassen vorzugsweise einen Bereich von 6 bis 500 μm. Besonders bevorzugt liegen die D_{90}-Werte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in einem Bereich von 8 μm bis 250 μm oder in einem Bereich von 10 μm bis 150 μm oder in einem Bereich von 40 μm bis 70 μm oder in einem Bereich von 68 μm bis 110 μm oder in einem Bereich von 120 μm bis 180 μm oder in einem Bereich von 400 bis 490 μm.

[0108] Der D_{10}-, D_{50}- bzw. D_{90}-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung der volumengemittelten Größenverteilungsfunktion, wie sie durch Laserbeugungsmethoden erhalten wird, gibt an, dass 10%, 50% bzw. 90% der vermessenen Effektpigmente einen volumengemittelten Durchmesser aufweisen, der gleich oder kleiner als der jeweils angegebene

Wert ist. Hierbei wird die Größenverteilungskurve der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit dem Gerät Mastersizer 2000 der Fa. Malvern gemäß Herstellerangaben bestimmt. Die Auswertung der Streulichtsignale erfolgt nach der Fraunhofer-Theorie, welche auch Brechungs- und Absorptionsverhalten der Partikel beinhaltet.

[0109] Bei einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente einen Span ΔD, definiert als $\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$, aus einem Bereich von 0,7 bis 2,0, bevorzugt aus einem Bereich von 0,7 bis 1,5, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 0,8 bis 1,3, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,8 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,85 bis 1,1. Die Vorteile einer engen Größenklassierung in Bezug auf Farbreinheit und/oder Glanz der resultierenden Effektpigmente werden beispielsweise in EP 2 217 664 A1,

[0110] EP 2 346 950 A1, EP 2 356 181 A1, EP 2 346 949 A1, EP 2 367 889 A1 beschrieben.

[0111] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente können wie folgt hergestellt werden:

- Suspendieren der nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate in Wasser bei einer Temperatur aus einem Bereich von 50 bis 100°C,
- optional Aufbringen einer nicht kalzinierten Schicht, die Zinnoxid, Zinnhydroxids und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht, durch Zugabe eines wasserlöslichen Zinnsalzes bei gleichzeitiger Zugabe einer mineralischen Lauge,
- Sequenzielles Aufbringen von drei nicht kalzinierten Schichten A, B und C in Form von Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten durch sequenzielle Zugabe von drei wasserlöslichen Metallsalzen, jeweils bei gleichzeitiger Zugabe mineralischer Lauge, wobei das zweite wasserlösliche Metallsalz - zur Erzeugung der Schicht B - in Bezug auf das Metallion verschieden von den beiden anderen wasserlöslichen Metallsalzen zur Erzeugung der Schicht A bzw. Schicht C ist,
- Abtrennen der beschichteten Substrate von der/den Beschichtungslösung(en), optional Waschen und/oder optional Trocknen der beschichteten Substrate,
- Kalzinieren der beschichteten Substrate bei Temperaturen aus einem Bereich von 600°C bis 1100°C, bevorzugt aus einem Bereich von 625°C bis 930°C und besonders bevorzugt aus einem Bereich von 750°C bis 890°C unter Erhalt der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente umfassend wenigstens eine Abstandslage.

[0112] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente nach dem vorstehenden Verfahren hergestellt.

[0113] Das Aufbringen, vorzugsweise Abscheiden, der jeweiligen Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate erfolgt vorzugsweise bei konstantem pH-Wert in einem Bereich von pH 1,4 bis 10,0 in Abhängigkeit vom Metallsalz.

[0114] Zusätzlich zu den wenigstens drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten können selbstverständlich weitere Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate vorher und/oder nachfolgend aufgebracht werden, so dass unterhalb bzw. oberhalb der Schicht 2/Abstandslage/Schicht 3 weitere Schichten angeordnet sein können.

[0115] Beim Kalzinieren diffundieren überraschenderweise vermutlich die in der Schicht B vorhandenen Metallionen in die Schicht A und/oder Schicht C unter Ausbildung von gemischten Metalloxiden und/oder gemischten Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten und/oder Mischungen von Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten in der Schicht A und/oder Schicht C. Aufgrund der Diffusion der Metallionen aus der Schicht B in die Schicht A und/oder Schicht C werden beim Kalzinieren die erfindungsgemäßen Schichten 2 und 3 sowie die dazwischenliegende Abstandslage ausgebildet, wobei wenigstens eine der beiden Schichten 2 und 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen umfasst. Aus den ursprünglich drei nacheinander abgeschiedenen Schichten A, B und C entstehen somit beim Kalzinieren die Schichten 2 und 3 sowie die dazwischen liegende Abstandslage, wobei wenigstens eine der beiden Schichten 2 und 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen umfasst.

[0116] Es wird angenommen, dass unter anderem die unterschiedliche Mobilität der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate zueinander beim Kalzinieren für die Ausbildung der Abstandslage verantwortlich ist.

[0117] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen das erste und das dritte der drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, und Sn. Das erste und das dritte Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat erzeugen nach dem Aufbringen die Schicht A bzw. Schicht C. Das zweite der drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate erzeugt die Schicht B und umfasst wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Sn, Zr und Ce, das verschieden von den Metallionen der zur Erzeugung der Schicht A und Schicht C abgeschiedenen Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate ist. In der Schicht A und der Schicht C können die aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate in Bezug auf das oder die Metallion(en) gleich oder voneinander verschieden sein.

[0118] Alternativ können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente wie folgt hergestellt werden:

- Suspendieren der kalzinierten einfach oder mehrfach beschichteten nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate in Wasser bei einer Temperatur aus einem Bereich von 50 bis 100°C,
- Sequenzielles Aufbringen von zwei nicht kalzinierten Schichten B und C in Form von Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten durch sequenzielle Zugabe von zwei wasserlöslichen Metallsalzen, jeweils bei gleichzeitiger Zugabe mineralischer Lauge, wobei das erste wasserlösliche Metallsalz - zur Erzeugung der Schicht B - in Bezug auf das Metallion verschieden von dem anderen wasserlöslichen Metallsalz zur Erzeugung der Schicht C und/oder der Schicht, welche in Richtung Substrat unmittelbar an die Schicht B angrenzt, ist,
- Abtrennen der beschichteten Substrate von der/den Beschichtungslösung(en), optional Waschen und/oder optional Trocknen der beschichteten Substrate,
- Kalzinieren der beschichteten Substrate bei Temperaturen aus einem Bereich von 600°C bis 1100°C, bevorzugt aus einem Bereich von 625°C bis 930°C und besonders bevorzugt aus einem Bereich von 750°C bis 890°C unter Erhalt der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente umfassend wenigstens eine Abstandslage.

[0119] Das Aufbringen, vorzugsweise Abscheiden, der jeweiligen Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate erfolgt auch hier vorzugsweise bei konstantem pH-Wert in einem Bereich von pH 1,4 bis 10,0 in Abhängigkeit vom Metallsalz.

[0120] Es wird vermutet, dass beim Kalzinieren die in der Schicht B vorhandenen Metallionen wenigstens in die Schicht C unter Ausbildung von gemischten Metalloxiden und/oder gemischten Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten und/oder Mischungen von Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten in der Schicht C diffundieren. Aufgrund der Diffusion der Metallionen aus der Schicht B in die Schicht C werden beim Kalzinieren die erfindungsgemäße Schicht 3 sowie die Abstandslage ausgebildet. Aus den ursprünglich zwei nacheinander abgeschiedenen Schichten B und C entstehen somit beim Kalzinieren die Schicht 3 sowie die Abstandslage, wobei wenigstens die Schicht 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen umfasst. Die Schicht 2 ist hier bereits vorhanden. Als Schicht 2 wird die äußerste Schicht des als Ausgangsmaterial eingesetzten kalzinierten einfach oder mehrfach beschichteten nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats bezeichnet.

[0121] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die zwei oder drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate zur Erzeugung der Schichten B und C bzw. A, B und C, kein(e) Metallion(en), ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Si, Mg und Al.

[0122] Vorstehende Ausführungen werden im Folgenden beispielhaft anhand verschiedener Beschichtungen näher erläutert.

[0123] Wird beispielsweise nacheinander ein wasserlösliches Titan(IV)salz, ein wasserlösliches Eisen(III)salz und wiederum ein wasserlösliches Titan(IV)salz zu einer Suspension eines, optional beschichteten, nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats aufgebracht, entsteht beim Kalzinieren, betrachtet im REM-Querschliff ausgehend vom Substrat, auf die optional bereits vorhandene Beschichtung folgend, eine Schicht 2 umfassend ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats Titanionen und/oder Eisenionen umfassen oder sind, eine Abstandslage sowie eine Schicht 3 umfassend ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats Titanionen und/oder Eisenionen umfassen oder sind. Wenigstens eine der Schichten umfassend ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats Titanionen und/oder Eisenionen umfassen oder sind, enthält ein Eisentitanat, vorzugsweise Pseudobrookit und/oder Pseudorutil. In Bezug auf die eingesetzten Mengen gelten auch hier die obigen Ausführungen zu färbenden und nichtfärbenden Metallionen.

[0124] Wird beispielsweise ein wasserlösliches Titan(IV)salz zu einer Suspension des, optional beschichteten, nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats gegeben, nach Abscheiden von Titandioxid, Titanhydroxid und/oder Titanoxidhydrat kalziniert, dieses Produkt nach dem Kalzinieren wieder suspendiert und nacheinander ein wasserlösliches Eisen(III)salz sowie ein wasserlösliches Zinn(IV)salz zugegeben, entsteht beim erneuten Kalzinieren, betrachtet im REM-Querschliff ausgehend vom Substrat, auf die optional bereits vorhandene Beschichtung sowie die Schicht 2 umfassend ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats Titanionen umfasst oder sind, folgend, eine Abstandslage sowie eine Schicht 3 umfassend ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats Eisenionen und/oder Zinnionen umfassen oder sind.

[0125] Weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente zusätzlich zu den wenigstens zwei oder drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten weitere Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate umfassende Schichten auf, so können sich auch innerhalb der weiteren Schichten weitere Abstandslagen ausbilden, sofern die oben, für die wenigstens zwei oder drei sequenziell aufgebrachten, vorzugsweise abgeschiedenen, Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate

beschriebenen Verfahrensschritte eingehalten werden.

[0126] Die Kalzination unter reduzierenden Bedingungen erfolgt bevorzugt in Gegenwart von Formiergas (N_2/ H_2).

[0127] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente können optional mit wenigstens einer äußeren Schutzschicht versehen sein, die die Wetterstabilität und/oder chemische Stabilität weiter erhöht und/oder die Photoaktivität weiter reduziert. Die UV-Beständigkeit sowie die Schwitzwasserstabilität wurden gemäß den nachfolgenden Ausführungen in den Abschnitten IIIj "UV-Beständigkeit" bzw. IIi "Schwitzwassertest" bestimmt.

[0128] Die optional vorhandene Schutzschicht umfasst Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate, deren Metallionen aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Si, Ce, Cr, Al, Zr, Zn und Mischungen davon, vorzugsweise aus der Gruppe der Metalle Si, Ce, Al, Zr und Mischungen davon, ausgewählt werden. Hierbei liegt der Anteil der optional vorhandenen Schutzschicht bevorzugt in einem Bereich von 0,1 Gew.-% bis 7,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,2 Gew.-% bis 5,2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,3 Gew.-% bis 3,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments.

[0129] Die optional vorhandene Schutzschicht kann des Weiteren, beispielsweise durch Silane, oberflächenmodifiziert sein. Die Silane können dabei keine funktionelle Bindungsgruppe oder eine oder mehrere funktionelle Bindungsgruppe(n) aufweisen. Silane mit wenigstens einer funktionellen Bindungsgruppe werden im Folgenden auch als organofunktionelle Silane bezeichnet.

[0130] Beispielsweise können ein oder mehrere Silane auf dieser äußeren Schutzschicht aufgebracht sein. Bei den Silanen kann es sich um Alkylsilane mit verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit 1 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen, handeln.

[0131] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Silan ohne funktionelle Bindungsgruppe ein Alkylsilan. Das Alkylsilan weist vorzugsweise die Formel $R_{(4-z)}Si(X)_z$ auf. Hierbei ist z eine ganze Zahl von 1 bis 3, R ist eine substituierte oder unsubstituierte, unverzweigte oder verzweigte Alkylkette mit 10 bis 22 C-Atomen und X steht für eine Halogen- und/oder Alkoxygruppe. Bevorzugt sind Alkylsilane mit Alkylketten mit mindestens 12 C-Atomen. R kann auch zyklisch mit Si verbunden sein, wobei in diesem Fall z üblicherweise 2 ist.

[0132] Bei einer weiteren Ausführungsform kann auch wenigstens ein organofunktionelles Silan, das eine chemische Anbindung an einen Kunststoff, ein Bindemittel eines Lackes oder einer Farbe, etc. ermöglicht zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden. Diese Gruppen des organofunktionellen Silans können auch als Kupplungsgruppen oder funktionelle Bindungsgruppen bezeichnet werden und werden bevorzugt aus der Gruppe, die aus Hydroxy, Amino, Acryl, Methacryl, Vinyl, Epoxy, Isocyanat, Cyano und Mischungen davon besteht, ausgewählt.

[0133] Die vorzugsweise als Oberflächenmodifizierungsmittel verwendeten organofunktionellen Silane, die geeignete funktionelle Gruppen aufweisen, sind kommerziell verfügbar und werden beispielsweise von der Fa. Evonik hergestellt und unter dem Handelsnamen "Dynasylan" vertrieben. Weitere Produkte können von der Fa. Momentive (Silquest-Silane) oder von der Fa. Wacker, beispielsweise Standard- und α-Silane aus der GENIOSIL-Produktgruppe, bezogen werden.

[0134] Beispiele hierfür sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), Vinyltri(m)ethoxysilan (Dynasylan VTMO bzw. VTEO, Silquest A-151 bzw. A-171), Methyltri(m)ethoxy¬silan (Dynasylan MTMS bzw. MTES), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Dynasylan MTMO; Silquest A-189), 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), Tris[3-(trimethoxysilyl)¬propyl]isocyanurat (Silquest Y-11597), Bis[3-(triethoxysilyl)propyl)]tetrasulfid (Silquest A-1289), Bis[3-(triethoxysilyl)propyldisulfid (Silquest A-1589), beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan (Silquest A-186), Bis(triethoxysilyl)ethan (Silquest Y-9805), gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), Methacryloxymethyltri(m)ethoxysilan (GENIOSIL XL 33, XL 36), (Methacryloxymethyl)(m)ethyldimethoxysilan (GENIOSIL XL 32, XL 34), (Isocyanatomethyl)¬imethyldimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäure¬anhydrid (GENIOSIL GF 20), (Methacryloxymethyl)methyldiethoxysilan, 2-Acryloxyethylmethyl¬dimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltri¬methoxysilan, 3-Acryloxypropylmethyl¬dimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyl¬triethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltripropoxy¬silan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl¬triacetoxysilan, 3- Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrichlor¬silan, Vinyltrimethoxysilan (GENIOSIL XL 10), Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (GENIOSIL GF 58), Vinyltriacetoxysilan oder Mischungen davon. Vorzugsweise werden als organofunktionelle Silane 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), Vinyltri(m)ethoxysilan (Dynasylan VTMO bzw. VTEO, Silquest A-151 bzw. A-171), Methyltri(m)ethoxysilan (Dynasylan MTMS bzw. MTES), beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltri¬methoxysilan (Silquest A-186), Bis(triethoxysilyl)ethan (Silquest Y-9805), gamma-Isocyanatopropyltri¬methoxysilan (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), Methacryloxymethyltri(m)ethoxysilan (GENIOSIL XL 33, XL 36), (Methacryloxymethyl)(m)ethyldimethoxysilan (GENIOSIL XL 32, XL 34), 3-(Triethoxy¬silyl)propylbernsteinsäureanhydrid (GENIOSIL GF 20), Vinyltrimethoxysilan (GENIOSIL XL 10) und/ oder Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan (GENIOSIL GF 58) verwendet.

[0135] Es ist aber auch möglich, andere organofunktionelle Silane auf die erfindungsgemäßen Partikel oder die erfindungsgemäßen Pigmente aufzubringen.

[0136] Weiterhin lassen sich, beispielsweise kommerziell von Degussa erhältliche, wässrige Vorhydrolysate einsetzen.

Hierzu gehören unter anderem wässriges Aminosiloxan (Dynasylan Hydrosil 1151), wässriges amino-/ alkylfunktionelles Siloxan (Dynasylan Hydrosil 2627 oder 2909), wässriges diaminofunktionelles Siloxan (Dynasylan Hydrosil 2776), wässriges, wässriges epoxyfunktionelles Siloxan (Dynasylan Hydrosil 2926), amino-/ alkylfunktionelles Oligosiloxan (Dynasylan 1146), vinyl-/ alkylfunktionelles Oligosiloxan (Dynasylan 6598), oligomeres Vinylsilan (Dynasylan 6490) oder oligomeres kurzkettiges alkyl-funktionelles Silan (Dynasylan 9896).

[0137] Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält das organofunktionelle Silangemisch neben wenigstens einem Silan ohne funktionelle Bindungsgruppe wenigstens ein amino¬funktionelles Silan. Die Aminofunktion ist eine funktionelle Gruppe, die mit den meisten in Bindemitteln vorhandenen Gruppen eine oder mehrere chemische Wechselwirkungen eingehen kann. Dies kann eine kovalente Bindung, wie z.B. mit Isocyanat- oder Carboxylat¬funktionen des Bindemittels, oder Wasserstoff¬brückenbindungen wie mit OH- oder COOR-Funktionen oder auch ionische Wechselwirkungen beinhalten. Eine Aminofunktion ist daher für den Zweck der chemischen Anbindung des Pigments an verschiedenartige Bindemittel sehr gut geeignet.

[0138] Bevorzugt werden hierzu folgende Verbindungen genommen: 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasylan AMMO; Silquest A-1110), 3-Aminopropyltriethoxysilan (Dynasylan AMEO), [3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl]trimethoxysilan (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl]triethoxysilan, triaminofunktionelles Trimethoxysilan (Silquest A-1130), Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)amin (Silquest A-1170), N-Ethyl-gamma-aminoisobutyltrimethoxysilan (Silquest A-Link 15), N-Phenyl-gamma-aminopropyl¬trimethoxysilan (Silquest Y-9669), 4-Amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilan (Silquest A-1637), N-Cyclohexylaminomethylmethyldiethoxysilan (GENIOSIL XL 924), N-Cyclohexyl-aminomethyltriethoxysilan (GENIOSIL XL 926), N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan (GENIOSIL XL 973) oder deren Mischungen.

[0139] Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist die optional vorhandene Schutzschicht die in den jeweiligen Hauptansprüchen der WO 2006/021386 A1, WO 2012/130897 A1 oder WO 2014/053454 A1 offenbarte Zusammensetzung auf.

[0140] Weiterhin können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit einer Oberflächenmodifizierung versehen sein, welche beispielsweise die Einarbeitung der Effektpigmente in unterschiedliche Medien erleichtert. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente beispielsweise in Pulverlacken, weisen die Effektpigmente vorzugsweise eine der in den Hauptansprüchen der EP 2 698 403 A1 oder der EP 2 576 702 A1 offenbarten Oberflächenmodifizierungen auf. Alternativ können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente eine äußerste Beschichtung gemäß WO 2006/136435 A2, Anspruch 32, aufweisen, welche vorzugsweise durch das Sprühtrocknungsverfahren gemäß WO 2006/136435 A2, Anspruch 1, aufgebracht wird.

[0141] Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in kosmetischen Formulierungen kann beispielsweise ihre Einarbeitung in O/W-, W/O- oder W/Si-Emulsionssystemen durch eine hydrophobe Oberflächenbelegung, z.B. mit Triethoxy Caprylylsilan, erleichtert und eine längere Emulsionsstabilität erzielt werden.

[0142] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente lassen sich auch in Mischungen mit transparenten und/oder deckenden (an)organischen Weiß-, Bunt-, Schwarzpigmenten und/oder Metalleffektpigmenten und/oder Perlglanzpigmenten und/oder Füllstoffen in der jeweils gewünschten Anwendung einsetzen. In welcher Menge die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente zum Einsatz kommen, hängt von der jeweiligen Anwendung sowie vom zu erzielenden optischen Effekt ab.

[0143] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente können in kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen, Folien, Textilien, keramischen Materialien, Gläsern, Farben, Druckfarben, Tinten, Lacken und Pulverlacken eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente auch für funktionale Applikationen, wie z.B. Lasermarkierung, Gewächshausfolien oder Agrarfolien, verwendet werden.

[0144] In kosmetischen Formulierungen, wie beispielsweise Körperpuder, Gesichtspuder, gepresstes oder loses Puder, Pudercreme, Augenmakeup wie Lidschatten, Mascara, Eyeliner, flüssige Eyeliner, Augenbrauenstift, Lippenpflegestift, Lippenstift, Lip Gloss, Lip Liner, Haarstylingkompositionen wie Haarspray, Haarmousse, Haar Gel, Haarwachs, Haarmascara, permanente oder semi-permanente Haarfarben, temporäre Haarfarben, Hautpflegekompositionen wie Lotionen, Gele, Emulsionen, Nagellackkompositionen, können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit für die jeweilige Anwendung geeigneten Roh-, Hilfs- und Wirkstoffen kombiniert werden. Die Gesamtkonzentration erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in der kosmetischen Formulierung kann zwischen 0,001 Gew.-% für Rinse-off-Produkte und 40,0 Gew.-% für Leave-on-Produkte, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, liegen.

[0145] Bei einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente in kompakter Teilchenform vorliegen. Unter kompakter Teilchenform werden Pellets in Form von vorzugsweise Zylindern und/oder Kügelchen verstanden. Die Zylinder weisen hierbei bevorzugt einen Durchmesser aus einem Bereich von 0,2 cm bis 4,2 cm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,5 cm bis 2,3 cm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,7 cm bis 1,7 cm und bevorzugt eine Länge aus einem Bereich von 0,2 cm bis 7,1 cm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,6 cm bis 5,3 cm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,8 cm bis 3,7 cm auf. Die Kügelchen weisen bevorzugt einen Radius von $\leq$ 1 cm, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,2 cm bis 0,7

cm und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0,3 cm bis 0,5 cm auf.

[0146] Bei einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
b) eine Schicht 2 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn und Fe, umfasst oder ist,
c) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn, Ce und Fe, umfasst oder ist

umfasst, wobei wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen aus den vorstehend aufgeführten Gruppen umfasst, wobei der Anteil an färbenden Metallionen, jeweils bestimmt über RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, in einem Bereich von 7,5 Gew.-% bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Effektpigments liegt, die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage der Höhe h_a aus einem Bereich von 10 nm bis 66 nm unterbrochen sind, die Standardabweichung der relativen Höhe h_{Rma} in einem Bereich von 0,2% bis 11%, und die Steganzahldichte in einem Bereich von 1 % bis 79 % liegt.

[0147] Bei einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
b) eine Schicht 2 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat wobei das Metallion wenigstens ein nichtfärbende Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn und Zr, umfasst oder ist,
c) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion wenigstens ein nichtfärbendes Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn und Zr, umfasst oder ist
umfasst und wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen aus den vorstehend aufgeführten Gruppen umfasst, die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind, und wobei die Effektpigmente einen Span ΔD aus einem Bereich von 0,8 bis 1,9 aufweisen.

[0148] Bei einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
a) eine Schicht 2 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat aus oder mit wenigstens einem Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn und Zr,
b) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat aus oder mit wenigstens einem Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn und Zr umfasst und wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen aus den vorstehend aufgeführten Gruppen umfasst, wobei der Anteil an färbenden Metallionen, jeweils bestimmt über RFA und jeweils berechnet als elementares Metall, in einem Bereich von insgesamt 4,0 Gew.-% bis 79 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich von 5,0 Gew.-% bis 72 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Effektpigments liegt, die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind und das Effektpigment eine Chemikalienbeständigkeit mit einem dE von <3 bevorzugt <2 aufweist.

[0149] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
b) eine Schicht 2 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen wenigstens zwei Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe und Sn, umfassen oder sind,

c) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Metallionen wenigstens zwei Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe und Sn, umfassen oder sind

umfasst und die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind, wobei die Beschichtung weitere hoch- und/oder niedrigbrechende Schichten umfasst und das Effektpigment wenigstens eine weitere, im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats verlaufende Abstandslage der Höhe h_a aus einem Bereich von 11 nm bis 76 nm, bevorzugt aus einem Bereich von 19 nm bis 54 nm, umfasst.

[0150] Bei einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,

b) eine Schicht 2 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Zr, Sn und Fe, umfasst oder ist,

c) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei das Metallion wenigstens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Zr, Sn, Ce und Fe, umfasst oder ist

umfasst, wobei wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen aus den vorstehend aufgeführten Gruppen umfasst, der Quotient aus der mittleren Schichtdicke der Schicht 2 und der mittleren Schichtdicke der Schicht 3 bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 1,8 und die Standardabweichung der relativen Höhe h_{Rma} in einem Bereich von 0,2% bis 11% liegt.

[0151] Bei einer weiteren Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente einen Buntonwinkel h* im CIE-LCh-Farbraum aus einem Bereich von 0° bis 60° sowie 120° bis 360°, weiter bevorzugt aus einem Bereich von 0° bis 45° sowie 135° bis 360°, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0° bis 35° sowie 140° bis 360° und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 0° bis 30° sowie 145° bis 360° auf. Bevorzugt liegt das Chroma C* in den vorstehend genannten Buntonwinkelbereichen bei > 15, besonders bevorzugt bei >20 und ganz besonders bevorzugt bei > 30.

[0152] Der Buntonwinkel h* sowie das Chroma C* werden hierbei anhand von Lackapplikationen auf Schwarz-Weiß-Deckungskarten (Byko-Chart 2853, Fa. Byk-Gardner) eines mit 6 Gew.-% des jeweiligen erfindungsgemäßen Effektpigments versetzten Nitrocelluloselacks (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; Fa. Morton) gemäß den nachfolgenden Angaben im Abschnitt IIb "Winkelabhängige Farbmessungen" bestimmt.

[0153] Bei einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung durch wenigstens eine, im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats liegende Abstandslage aufweist und das Effektpigment erhältlich ist durch i) optionales Aufbringen einer nicht kalzinierten Zinnoxid-, Zinnhydroxid- und/oder Zinnoxidhydratschicht auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat, ii) Aufbringen von drei nicht kalzinierten Metalloxiden, Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten, wobei das zweite dieser nicht kalzinierten Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate stofflich verschieden von den anderen ist und derart beschaffen ist, dass es in wenigstens eines der anderen nicht kalzinierten Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate diffundieren kann sowie iii) Kalzinieren des in Schritt ii) erhaltenen Produktes, optional unter reduzierenden Bedingungen, bei einer Temperatur aus einem Bereich von 400°C bis 980°C.

[0154] Bei einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung wenigstens eine, im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats liegende Abstandslage der Höhe h_a aus einem Bereich von 14 nm bis 51 nm aufweist und das Effektpigment erhältlich ist durch i) optionales Aufbringen einer nicht kalzinierten Zinnoxid-, Zinnhydroxid- und/oder Zinnoxidhydratschicht unter Verwendung eines wasserlöslichen Zinn(IV)salzes auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat, ii) sequentielles Aufbringen einer ersten Schicht A unter Verwendung eines wasserlöslichen Eisen(III)salzes, einer zweiten Schicht B unter Verwendung eines wasserlöslichen Zinn(IV)- und/oder Titan(IV)salzes, einer dritten Schicht C unter Verwendung eines wasserlöslichen Eisen(III)salzes und iii) Kalzinieren des in Schritt ii) erhaltenen Produktes bei einer Temperatur aus einem Bereich von 400°C bis 910°C.

[0155] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Beschichtung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente, jeweils vor Trocknung und/oder Kalzination, wenigstens eine hochbrechende Schicht aus oder mit

Titanoxid, Titanhydroxid und/oder Titanoxidhydrat und wenigstens zwei nicht benachbarte, hochbrechende Schichten aus oder mit Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat, wobei das Gewichtsverhältnis im Effektpigment von Titan zu Eisen bei <1, bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 0,9 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 0,8 liegt.

[0156] Bei einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfasst die Beschichtung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente, jeweils vor Trocknung und/oder Kalzination, wenigstens eine hochbrechende Schicht aus oder mit Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat und wenigstens zwei hochbrechende Schichten aus oder mit Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat, wobei das Gewichtsverhältnis im Effektpigment von Zinn zu Eisen bei <1, bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 0,9 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 0,8 liegt. Bei dieser Ausführungsform ist es insbesondere bevorzugt, dass zunächst wenigstens eine hochbrechende Schicht von Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat und anschließend wenigstens eine hochbrechende Schicht von Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat sowie eine weitere hochbrechende Schicht von Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat direkt auf dem plättchenförmigen Substrat oder direkt auf der jeweils obersten, substratnahen Schicht aufgebracht ist. Des Weiteren ist es auch möglich, vor Aufbringung der wenigstens einen hochbrechenden Schicht aus Eisenoxid, Eisenhydroxid, Eisenoxidhydrat eine Schicht oder Vorbelegung mit Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxidhydraten, wobei das Metallion ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Sn und Si, umfasst oder ist, direkt auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat oder direkt auf der jeweils obersten, substratnahen Schicht abzuscheiden, wobei die Schichtdicke wenige Nanometer, bevorzugt weniger als 10 nm, besonders bevorzugt weniger als 5 nm und ganz besonders bevorzugt weniger als 3 nm, betragen kann und diese das Substrat nicht vollständig umschließend muss. Das Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat kann mit den Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat zumindest teilweise in einer Mischschicht vorliegen.

[0157] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Beschichtung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente, jeweils vor Trocknung und/oder Kalzination, wenigstens eine hoch brechende Schicht von Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat, wobei auf diese wenigstens eine Schicht wenigstens eine weitere Schicht von Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat in einem Anteil aus einem Bereich von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt aus einem Bereich von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt aus einem Bereich von 3 Gew.-% bis 16 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt aus einem Bereich von 4 Gew.-% bis 13 Gew.-%, jeweils bezogen auf das absorbierende Effektpigment, aufgebacht ist. Alternativ kann die wenigstens eine hochbrechende Schicht von Eisenoxid, Eisenhydroxid und/oder Eisenoxidhydrat mit Mg oder Ce dotiert sein. Nach Kalzination kann in der Beschichtung vorhandenes Eisenoxid als Hämatit und/oder Goethit vorliegen.

[0158] Bei einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat, bevorzugt ein synthetisches Glimmerplättchen oder ein Glasplättchen, und eine auf dem Substrat aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung wenigstens eine, im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats liegende Abstandslage aufweist und das Effektpigment unter reduzierenden Bedingungen kalziniert wurde oder in der gesamten Beschichtung, vorzugsweise als äußerste Schicht direkt unter einer optional vorhandenen Schutzschicht liegend, eine semitransparente Metallschicht aufweist.

[0159] Im Folgenden wird die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert, die Beispiele beschränken die Erfindung jedoch nicht. Alle %-Angaben der Beispiele und Vergleichsbeispiele sind als Gew.-% zu verstehen.

I Herstellung der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente

Beispiel 1

[0160] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,2 gesenkt. Durch Zugabe von 75 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l wurde eine Schicht Zinnoxid auf der Oberfläche der Glasplättchen abgeschieden.

[0161] Der pH-Wert der Suspension wurde anschließend auf pH 1,9 gesenkt und sodann eine Lösung von 570 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,6 eingestellt. Anschließend wurden 50 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42 g/cm^3 zudosiert. Nach erfolgter Zudosierung wurde erneut 10 Minuten nachgerührt, der pH-Wert auf pH 1,9 angepasst und 630 ml einer Lösung von $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Im Anschluss daran wurde nach 10 Minuten eine weitere Zugabe von 40 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 zudosiert. 15 Minuten nach beendeter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und bei 850°C 60 min kalziniert. Es wurden extrem chromatische, hochglänzende gold interferierende Effektpigmente mit gelber Absorptionsfarbe und sehr guter Deckfä-

higkeit erhalten.

Beispiel 2

[0162] Der Filterkuchen aus Beispiel 1 wurde getrocknet und bei 820°C 60 Minuten unter Wasserstoffatmosphäre kalziniert. Es wurden hochchromatische, hochglänzende grüngold interferierende Effektpigmente mit schwarzer Absorptionsfarbe sowie guter Deckfähigkeit erhalten.

Beispiel 3

[0163] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,2 gesenkt. Durch Zugabe von 100 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l wurde eine Schicht Zinnoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden.

[0164] Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 1,9 gesenkt und sodann eine Lösung von 400 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension dosiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,6 eingestellt. Anschließend wurden 30 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 zudosiert. Nach erfolgter Zudosierung wurde erneut 10 Minuten nachgerührt und 405 ml einer weiteren Lösung von $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Im Anschluss daran wurde nach 10 Minuten eine weitere Zugabe von 40 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42 g/cm^3 hinzugegeben. 15 Minuten nach beendeter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und bei 650°C 30 Minuten unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Es wurden hochchromatische, glänzende blau interferierende Effektpigmente mit grauer Absorptionsfarbe erhalten.

Beispiel 4

[0165] 200 g Glasplättchen mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=34 μm, D_{50}=57 μm, D_{90}=96 μm, wurden in 1300 ml VE-Wasser (VE = vollentsalzt) suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,2 gesenkt. Durch Zugabe von 75 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l wurde eine Schicht Zinnoxid auf der Oberfläche der Glasplättchen abgeschieden.

[0166] Danach wurde der pH-Wert mit verdünnter HCl auf pH 2,0 heruntergesetzt und sodann eine Lösung von 148 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,6 eingestellt. Anschließend wurden 8 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,25g/cm^3 zudosiert. Nach erfolgter Zudosierung wurde erneut 10 Minuten nachgerührt und durch Zugabe von 75 ml Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l wurde eine weitere dünne Schicht Zinnoxid auf der Pigmentoberfläche abgeschieden. Anschließend wurden 180 ml einer Lösung von $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Im Anschluss daran wurden nach 10 Minuten 20 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,25g/cm^3 zudosiert. 15 Minuten nach der Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und bei 750°C 60 Minuten unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Es wurden extrem chromatische, hochglänzende gold interferierende Effektpigmente mit grauer Absorptionsfarbe erhalten.

Beispiel 5

[0167] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,6 gesenkt.

[0168] Anschließend wurden 40 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 zudosiert. Danach wurde 10 Minuten nachgerührt, und bei pH 1,9 560 ml einer Lösung von $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert.

[0169] Nach Adjustierung des pH-Wertes auf den anfänglichen Wert wurden sodann 40 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 in die Suspension zugegeben. Ein weiteres Mal wurde der pH-Wert auf 1,9 eingestellt und 600 ml einer Lösung von $TiCl_4$ (200 g TiO2/l VE-Wasser) in die Suspension dosiert. Eine weitere Zugabe von 15 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 wurde getätigt und danach 120 min nachgerührt und abfiltriert. Der gewaschene Filterkuchen wurde getrocknet und bei 800°C 45 min kalziniert. Es wurden extrem chromatische, hochglänzende gold interferierende Effektpigmente mit gelber Absorptionsfarbe und sehr guter Deckfähigkeit erhalten.

Beispiel 6

[0170] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85 °C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,6 eingestellt. Durch Zugabe von 500 g einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 wurde eine Schicht Eisenoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden.

[0171] Nach dem Ende der Zugabe wurde 120 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,2 eingestellt. Anschließend wurden 1000 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l zudosiert. Nach erfolgter Zudosierung wurde erneut 120 Minuten nachgerührt und anschließend durch Zugabe von 710 g einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42 g/cm^3 eine weitere Schicht Eisenoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden. 60 Minuten nach beendeter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde ggfs. getrocknet und bei 800°C 60 Minuten unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Es wurden extrem chromatische, hochglänzende rot interferierende, Effektpigmente mit roter Absorptionsfarbe und mit sehr guter Deckkraft erhalten.

Beispiel 7

[0172] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,2 eingestellt. Durch Zugabe von 100 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12g/l wurde eine Schicht Zinnoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden.

[0173] Der pH-Wert der Suspension wurde im Anschluss auf pH 1,9 gesenkt und sodann eine Lösung von 400 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,2 eingestellt. Anschließend wurden 150 ml einer 20 Gew.-%igen wässrigen Zirkonchloridlösung zudosiert. Nach erfolgter Zudosierung wurde 40 Minuten nachgerührt und 300 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) zu der Suspension hinzudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und bei 800°C 60 Minuten unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Es wurden hochchromatische, stark glänzende blau interferierende Effektpigmente mit grauer Absorptionsfarbe erhalten.

Beispiel 8

[0174] 15 g Pigment aus Beispiel 6 wurden in 450 ml VE-Wasser suspendiert. Danach wurden 30 ml Silbersalzlösung bestehend aus 50 g $AgNO_3$ sowie 50 ml Amoniaklösung 28 Gew.-% mit VE-Wasser auf 1 l ergänzt, der Suspension gleichzeitig zugegeben und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt.

[0175] Anschließend wurden 9 ml einer 35 Gew.-%igen Formaldehydlösung zugegeben und 1 Stunde nachgerührt. Die Suspension wurde danach abfiltriert und der Pigmentkuchen bei 120°C unter Vakuum getrocknet.

[0176] Es wurden dunkelblau interferierende, Effektpigmente mit schwarzer Absorptionsfarbe und einem Gehalt an Silber von 11,1% erhalten.

Beispiel 9

[0177] 100 g des aus Beispiel 1 erhaltenen Effektpigments wurden in 850 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 4,2 gesenkt. Dann wurde eine Lösung aus 0,93 g $Ce(NO_3)_3$ x 6 H_2O gelöst in 40 ml VE-Wasser zudosiert. Gleichzeitig wurde durch Zutropfen einer 10%igen NaOH-Lösung der pH-Wert konstant gehalten. Nachdem die Lösung vollständig zugegeben wurde, wurde eine Stunde nachgerührt und im Anschluss daran der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Danach wurden 5,7 g Dynasylan 1146 verdünnt mit 24,3 g VE-Wasser in die Suspension zugegeben, 180 Minuten nachgerührt, die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen mit VE-Wasser nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde bei 95°C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel 10

[0178] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=10 μm, D_{50}=22 μm, D_{90}=40 μm wurden in 1300 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,6 eingestellt. Durch Zugabe von 570

g einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42 g/cm^3 wurde eine Schicht Eisenoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden.

[0179] Der pH-Wert der Suspension wurde im Anschluss auf pH 1,9 gesenkt und sodann eine Lösung von 250 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert.

[0180] Danach wurde erneut 120 Minuten nachgerührt und anschließend durch Zugabe von 600 g einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42 g/cm^3 eine weitere Schicht Eisenoxid auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden. 60 Minuten nach beendeter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde gegebenenfalls getrocknet und bei 400°C 60 Minuten kalziniert. Es wurden extrem chromatische, hochglänzende rot interferierende, Effektpigmente mit roter Absorptionsfarbe und sehr guter Deckkraft erhalten.

Beispiel 11

[0181] 100 g des aus Beispiel 6 erhaltenen Effektpigments wurden in 850 ml VE-Wasser suspendiert und unter turbulentem Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 4,2 gesenkt. Dann wurde eine Lösung aus 0,93 g $Ce(NO_3)_3$ x 6 H_2O gelöst in 40 ml VE-Wasser zudosiert. Gleichzeitig wurde durch Zutropfen einer 10%igen NaOH-Lösung der pH-Wert konstant gehalten. Nachdem die Lösung vollständig zugegeben wurde, wurde eine Stunde nachgerührt und im Anschluss daran der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Danach wurden 5,7 g Dynasylan 1146 verdünnt mit 24,3 g VE-Wasser in die Suspension zugegeben, 180 Minuten nachgerührt, die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen mit VE-Wasser nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde bei 95°C unter Vakuum getrocknet.

Vergleichsbeispiel 1

[0182] 200 g synthetische Glimmerplättchen (Fluorphlogopitplättchen) mit einer Partikelgrößenverteilung nach MALVERN Mastersizer MS 2000: D_{10}=25 μm, D_{50}=55 μm, D_{90}=100 μm, Span ΔD = 1,36) wurden in 1300 ml VE-Wasser (VE = vollentsalzt) suspendiert und unter Rühren auf 85°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wurde auf pH 2,2 gesenkt. Durch Zugabe von 100 g einer Zinnchloridlösung der Konzentration c(Sn)=12 g/l wurde eine Schicht "SnO_2" auf der Oberfläche der synthetischen Glimmerplättchen abgeschieden.

[0183] Danach wurde der pH-Wert mit verdünnter HCl auf pH 1,9 heruntergesetzt und sodann eine Lösung von 500 ml $TiCl_4$ (200 g TiO_2/l VE-Wasser) in die Suspension hinzudosiert. Nach dem Ende der Zugabe wurde 10 Minuten nachgerührt und anschließend der pH-Wert auf pH 2,6 eingestellt. Anschließend wurden 60 ml einer wässrigen Eisenchloridlösung mit einer Dichte von 1,42g/cm^3 zudosiert. 15 Minuten nach erfolgter Zugabe wurde die Suspension abfiltriert und der Filterkuchen gewaschen. Der Filterkuchen wurde getrocknet und bei 700°C 60 Minuten unter reduzierenden Bedingungen kalziniert. Es wurden glänzende goldfarbene Pigmente mit dunkler Absorptionsfarbe erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

[0184] Rotes Effektpigment basierend auf natürlichen Glimmerplättchen, beschichtet mit Eisenoxid, Iriodin 504 Rot, Fa. Merck.

Vergleichsbeispiel 3

[0185] Rotes Effektpigment basierend auf SiO_2-Plättchen, beschichtet mit Eisenoxid, Iriodin 4504 Lava Red, Fa. Merck.

II Charakterisierung der absorbierenden Effektpigmente und Pigmente der Vergleichsbeispiele

IIa Teilchengrößenmessung

[0186] Die Größenverteilungskurve der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente sowie der Pigmente der Vergleichsbeispiele wurde mit dem Gerät Mastersizer 2000, Fa. Malvern, gemäß Herstellerangaben bestimmt. Hierzu wurden ca. 0,1 g des jeweiligen Pigments als wässrige Suspension, ohne Zusatz von Dispergierhilfsmitteln, unter ständigem Rühren mittels einer Pasteurpipette in die Probenvorbereitungszelle des Messgerätes gegeben und mehrmals vermessen. Aus den einzelnen Messergebnissen wurden die Mittelwerte gebildet. Die Auswertung der Streulichtsignale erfolgte dabei nach der Fraunhofer Methode.

[0187] Unter der mittleren Teilchengröße D_{50} wird im Rahmen dieser Erfindung der D_{50}-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung der volumengemittelten Größenverteilungsfunktion, wie sie durch Laserbeugungsmethoden erhalten werden, verstanden. Der D_{50}-Wert gibt an, dass 50% der Pigmente einen Durchmesser aufweisen, der gleich oder kleiner als

der angegebene Wert, beispielsweise 20 μm, ist. Entsprechend gibt der D_{10}- bzw. D_{90}-Wert an, dass 10% bzw. 90 % der Pigmente einen Durchmesser aufweisen, der gleich oder kleiner als der jeweilige Messwert ist.

[0188] Der Span ΔD, definiert als $\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$, gibt die Breite der Teilchengrößenverteilung an. Im Hinblick auf das optische Erscheinungsbild der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente ist ein kleiner Wert von ΔD, d.h. ein enger Span, bevorzugt.

Tabelle 2: Teilchengrößen

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]	Span
Beispiel 1	10,8	22,5	40,6	1,326
Beispiel 2	11,0	22,8	40,8	1,307
Beispiel 3	12,4	23,7	42,1	1,254
Beispiel 4	28,1	53,0	92,7	1,219
Beispiel 5	11,9	22,9	40,9	1,271
Beispiel 6	12,5	23,0	40,4	1,217
Beispiel 7	11,9	22,4	39,9	1,247
Beispiel 8	13,7	24,3	41,3	1,138
Beispiel 9	11,1	22,6	40,8	1,314
Beispiel 10	8,8	20,1	37,6	1,429
Vergleichsbeispiel 1	12,0	22,9	40,8	1,260
Vergleichsbeispiel 2	10,8	21,9	41,5	1,402
Vergleichsbeispiel 3	9,7	19,3	35,5	1,337

IIb Winkelabhängige Farbmessungen

[0189] Zur Messung der Farb- und Helligkeitswerte wurden die erfindungsgemäßen Effektpigmente und die Pigmente der Vergleichsbeispiele in einer Pigmentierungshöhe von 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Nasslacks, in einen konventionellen Nitrocelluloselack (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; Fa. Morton) eingerührt. Dabei wurden die jeweiligen Pigmente vorgelegt und anschließend mit einem Pinsel in den Lack dispergiert. Der fertige Lack wurde auf einem Rakelabzugsgerät (RK Print Coat Instr. LTd. Citenco Abziehgerät Modell K 101) mit einer Nassfilmdicke von 40 μm bzw. von 76 μm (Beispiel 4) auf Schwarz-Weiß-Deckungskarten (Byko-Chart 2853, Fa. Byk-Gardner) appliziert und nachfolgend bei Raumtemperatur getrocknet.

[0190] Mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac (Fa. Byk-Gardner) wurden bei einem konstanten Einfallswinkel von 45° (gemäß Herstellerangaben) bei verschiedenen Beobachtungswinkeln relativ zum Glanzwinkel die Farbwerte auf schwarzem Untergrund der Deckungskarte bestimmt. Zur Charakterisierung der Farbintensität wurde der Chromawert C^*_{15} herangezogen, welcher bei einem Messwinkel von 15° entfernt vom Glanzwinkel auf dem schwarzen Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte gemessen wurde.

[0191] Stark reflektierende Proben (Idealfall Spiegel) reflektieren nahezu das gesamte eintreffende Licht im sogenannten Glanzwinkel. Je näher die Lackapplikation am Glanzwinkel gemessen wird, desto stärker erscheint die Interferenzfarbe.

Tabelle 3: Farb- und Helligkeitswerte goldfarbener Effektpigmente

Beispiel/	**NC-Lack 6%ig 40μm BykMac**			
Vergleichsbeispiel	**L 110° s[1]**	**a*15° s**	**b*15° s**	**C* 15° s**
Beispiel 1	91,7	-7,1	46,1	46,6
Beispiel 2	84,3	-6,6	35,1	35,7
Beispiel 4	77,4	-10,6	23,3	25,6
Beispiel 5	90,8	-10,9	38,6	40,1

(fortgesetzt)

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	NC-Lack 6%ig 40µm BykMac			
	L 110° s[1]	a*15° s	b*15° s	C* 15° s
Beispiel 9	92,4	-4,0	48,3	48,5
Vergleichsbeispiel 1	83,9	1,0	25,3	25,3

Tabelle 4: Farb- und Helligkeitswerte roter Effektpigmente

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	NC-Lack 6%ig 40µm BykMac			
	L 15° s[1]	a*15° s	b*15° s	C* 15° s
Beispiel 6	57,8	42,3	26,8	50,0
Beispiel 7	72,9	16,6	-29,6	34,0
Beispiel 10	64,2	40,2	27,6	48,8
Vergleichsbeispiel 2	74,5	38,6	11,4	40,2
[1] Gemessen auf schwarzem Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte.				

[0192] In Tabelle 3 sind die Farbwerte für gold interferierende Effektpigmente aufgezeigt. Es ist hieraus ersichtlich, dass die Farbintensität der erfindungsgemäßen Effektpigmente deutlich höher liegt als die Farbintensität des einschichtigen Perlglanzpigments aus Vergleichsbeispiel 1. Eine Ausnahme bildet Beispiel 4, da es sich hierbei um ein deutlich dickeres Glassubstrat handelt.

[0193] Auch die Farbwerte für rot interferierende Effektpigmente, welche unter Tabelle 4 aufgeführt sind, liegen bei den erfindungsgemäßen Beispielen deutlich über denen des Vergleichsbeispiels 2.

IIc Deckungsvergleich

[0194] Zur Bestimmung des Deckungsquotienten Dq, definiert als $D_q = \frac{L^{*25}_{schwarz}}{L^{*25}_{weiß}}$, wurden die Helligkeitswerte L*25° der Lackapplikationen aus IIb mit dem Mehrwinkelfarbmessgerät BYK-mac (Fa. Byk-Gardner) bei einem Messwinkel von 25° auf schwarzem und auf weißem Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte aufgenommen. Die Messgeometrie 25° bezieht sich, bei einem konstanten Einfallswinkel von 45°, auf die Differenz zum Glanzwinkel. Der Betrachtungswinkel wird von der spekularen Reflexion in der Beleuchtungsebene weg gemessen.

[0195] Die erfindungsgemäßen Effektpigmente weisen eine gute Deckkraft auf. Ihr Deckungsquotient Dq liegt vorzugsweise bei ≥ 0,41. Der Deckungsquotient Dq der erfindungsgemäßen plättchenförmigen absorbierenden Effektpigmente der Beispiele 1 bis 10 liegt, wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, jeweils deutlich über 0,41.

IId Glanzmessungen

[0196] Der Glanz ist ein Maß für die gerichtete Reflexion. Zur Bestimmung des Glanzes wurden die Lackapplikationen aus IIb auf dem weißen Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte mit Hilfe eines Micro-Tri-Gloss Glanzmessgerätes, Fa. Byk-Gardner, bei einem Messwinkel von 60° bezogen auf die Vertikale vermessen. Die Glanzwerte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente sowie der Pigmente der Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 5 aufgeführt.

[0197] Die erfindungsgemäßen plättchenförmigen absorbierenden Effektpigmente aus den Beispielen 1 bis 10 zeigen zum Teil deutlich höhere Glanzwerte als die einschichtig beschichteten Pigmente aus den Vergleichsbeispielen 2 und 3.

[0198] Die Glanzmessungen aus Tabelle 5 bestätigen die sehr hohe Reflektivität der erfindungsgemäßen Pigmente im Vergleich zum Stand der Technik.

IIe Effektmessungen

[0199] Um den optischen Effekt der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente objektiv zu beschreiben, wurden Effektmessungen mit dem Spektralphotometer BYK-mac (Fa. Byk-Gardner) anhand der Lackapplikationen aus IIb durchgeführt (vgl. Byk-Gardner, Katalog "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" 2011/2012, S. 97/ 98). Die

entsprechenden Messwerte für die Glitzerintensität S_i, die Glitzerfläche S_a und die Körnigkeit G sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Effektmessungen, Deckungsquotient und Glanzwerte

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	S_i 15° (s)[1]	S_a 15° (s)[1]	G (s)[1]	D_q 25°	Glanz 60° (W)[2]
Beispiel 1	15,44	33,99	9,99	0,607	85,8
Beispiel 2	12,75	33,59	8,59	0,618	70,5
Beispiel 3	6,14	24,72	4,66	0,495	42,3
Beispiel 4	53,95	33,66	13,85	0,522	81,5
Beispiel 5	10,15	32,00	8,15	0,692	49,9
Beispiel 6	6,16	30,01	4,37	0,558	52,6
Beispiel 7	5,62	24,12	5,60	0,440	40,3
Beispiel 8	7,84	33,93	4,04	0,505	48,8
Beispiel 9	14,58	33,75	9,98	0,630	90,8
Beispiel 10	6,35	27,85	4,68	0,505	53,9
Vergleichsbeispiel 2	4,70	19,38	4,15	0,661	41,8
Vergleichsbeispiel 3	4,28	18,57	3,45	0,719	32,3

[1] Gemessen auf schwarzem Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte.
[2] Gemessen auf weißem Untergrund der Schwarz-Weiß-Deckungskarte.

[0200] Die Effektwerte S_i, S_a sowie G der erfindungsgemäßen plättchenförmigen absorbierenden Effektpigmente aus den Beispielen 1 bis 10 sind höher als die Werte der Vergleichsbeispiele 1 und 2. Die erzielbaren optischen Effekte der erfindungsgemäßen plättchenförmigen absorbierenden Effektpigmente sind deutlich stärker als bei herkömmlichen einschichtig beschichteten Effektpigmenten aus den Vergleichsbeispielen 2 und 3 ausgeprägt.

IIf Waring Blender

[0201] In der Industrie werden viele Lacke in Kreislaufsystemen verarbeitet. Hierbei werden die Lackkomponenten hohen Scherkräften ausgesetzt. Der Waring Blender Test simuliert nun diese Bedingungen und dient zur Bewertung der Ringleitungs- bzw. der Scherstabilität. Gerade Pigmente, deren Beschichtung nicht ausreichend auf dem Trägermaterial verankert ist, zeigen bei diesem Test starke Abweichungen der Chromawerte im Vergleich zu den unbehandelten Applikationen. Der Waring Blender Test kann somit als Maß für die Zwischenhaftung der Pigmentbeschichtung gegenüber Scherkräften verstanden werden.

[0202] Hierzu wurden die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente bzw. die Pigmente der Vergleichsbeispiele gemäß nachstehendem Ansatz eingewogen und schrittweise mit einem konventionellen Acryllack in einem 880 ml Becher angeteigt. Danach wurde die Viskosität mit Butylacetat/ Xylol 1:1 auf 17" im DIN 4 mm-Becher eingestellt. Es wurden insgesamt 600 g Lack hergestellt, wovon 400 g in ein doppelwandiges 1 kg-Gefäß mit Wasserkühlung eingefüllt und unter dem Dispermaten (Fa. Waring Blender) mit einem speziellen Aufsatz verrührt wurden. Die Rührzeit betrug 8 Minuten bei 13.500 U/Min, dann wurden 200 g Lack entnommen und der Rest wurde weitere 12 Minuten gerührt.

Ansatz: 6 % Pigment
8 % Butylacetat 85
86 % Acryllack, farblos
30 % Verdünnung Butylacetat 85/ Xylol 1:1

[0203] Jeweils 200 g des unbehandelten und des behandelten Lacks wurden mit einem Spritzautomaten und der Sata-Spritzpistole LP-90 nach folgender Einstellung auf ein Prüfblech appliziert.

Einstellung: Nadel: 1.3.4
Druck: 4 bar

(fortgesetzt)

Gänge: Die Zahl der Spritzgänge wurde so gewählt, dass eine trockene Lackschichtdicke von 15-20 μm vorlag.

Konventionsweise gelten Effektpigmente dann als scherstabil, wenn in der Applikation nach dem Waring Blender Test die Glanz- als auch die Farbdifferenz, nahe am Glanzwinkel gemessen, relativ gering ist. Der ΔC* 15°-Wert zur unbehandelten Probe sollte idealerweise kleiner 2 sein.

[0204] In Tabelle 6 ist die Farbänderung ΔC* 15° sowie die Glanzänderung ΔGlanz 60°der dem Waring Blender Test unterzogenen Probe zur unbehandelten Probe anhand der erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 10 aufgezeigt.

Tabelle 6: Glanz- und Farbdifferenz im Waring Blender Test

	ΔC*(15°)	ΔGlanz (60°)
Beispiel 5	0,9	-1,3
Beispiel 10	1,3	-0,8

[0205] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente aus den Beispielen 5 und 10 erfüllen die Kriterien des Tests. Der Farbunterschied ist vernachlässigbar gering. Auch unter dem Mikroskop konnten kaum Veränderungen wie Abplatzungen der Beschichtung oder sonstige entstandene Oberflächendefekte festgestellt werden.

[0206] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente zeigen sich trotz ihrer Abstandslage extrem scherstabil.

IIg Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit

[0207] Die Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente und der Pigmente der Vergleichsbeispiele wurde anhand von Lackapplikationen auf Kunststoffpanels bestimmt. 6 g des jeweiligen Pigments wurden in eine Mischung aus 90 g eines konventionellen farblosen Acryllacks und 10 g Butylacetat 85 eingerührt. Danach wurde die Viskosität mit einem Gemisch aus Butylacetat 85 und Xylol im Verhältnis 1:1 auf 17" im DIN 4 mm-Becher eingestellt.

[0208] Jeweils 100 g dieses Lackes wurden analog zu IIf mit einem Spritzautomaten auf die Panels deckend appliziert. Nach der Beschichtung wurden die Panels 30 Minuten bei 80°C eingebrannt.

[0209] 24 Stunden später wurden die Panels bis zur Hälfte in 10%ige Natronlauge getaucht. Nach einer Einwirkzeit von 7 Tagen wurden die Panels mit VE-Wasser abgewaschen und nach 2 Stunden Trockenzeit dann auf Beschädigung und/oder Verfärbungen hin visuell beurteilt. Weiterhin wurden Verfärbungen mit Hilfe des BYK-mac (Fa. Byk-Gardner) vermessen. Zur Charakterisierung der Farbänderung wurde der ΔE-Wert der belasteten Probe gegen die entsprechende unbelastete Probe bei einem Messwinkel von 15° herangezogen. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Farbänderung ΔE

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	ΔE(15°)
Beispiel 10	2,40
Vergleichsbeispiel 3	13,31

[0210] Pigmente mit einem ΔE(15°) <3 können als chemikalienstabil angesehen werden. Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente aus Beispiel 10 liegen unterhalb, während die Pigmente aus Vergleichsbeispiel 3 den Grenzwert deutlich überschreiten.

IIh Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

[0211] Die Metalloxid-, Metallhydroxid- und/oder Metalloxidhydratgehalte der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente sowie der Pigmente der Vergleichsbeispiele wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Hierzu wurden die jeweiligen Pigmente in eine Lithiumtetraboratglastablette eingearbeitet, in Festprobenmessbechern fixiert und daraus vermessen. Als Messgerät diente das Gerät Advantix ARL, Fa. Thermo Scientific. Die Messwerte sind in Tabelle 8 widergegeben. Dabei wurden die Angaben der verschiedenen Gehalte für Titan als TiO_2, für Eisen als

Fe_2O_3, und für Zinn als SnO_2 angegeben.

Tabelle 8: Höhe h_a der Abstandslage und RFA-Werte

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	REM	RFA (als Oxid)		
	h_a [nm]	Ti[%]	Fe[%]	Sn[%]
Beispiel 1	30	57,7	6,9	0,78
Beispiel 2	28	57,7	6,9	0,78
Beispiel 3	20	47,2	5,8	0,55
Beispiel 4	25	28,6	3,1	0,98
Beispiel 5	38	54,9	10,6	/
Beispiel 6	55	/	65,8	4,3
Beispiel 7	51	48,2	0,04	3,1
Beispiel 8	/	/	/	/
Beispiel 10	20	9,1	51,1	/
Vergleichsbeispiel 1	Keine Abstandslage	/	/	/
Vergleichsbeispiel 2	Keine Abstandslage	/	/	/
Vergleichsbeispiel 3	Keine Abstandslage	/	/	/

Ili Schwitzwassertest

[0212] Zur Bestimmung der Schwitzwasserbeständigkeit wurden die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente bzw. die Pigmente der Vergleichsbeispiele in ein Wasserlacksystem eingearbeitet und die Prüfapplikationen durch Spritzlackierung auf Aluminiumblechen hergestellt. Der Basislack wurde mit einem handelsüblichen 1 K-Klarlack überlackiert und anschließend eingebrannt. Diese Applikationen wurden nach DIN 50 017 (Kondenswasser-Konstantklimate) geprüft. Die Haftfestigkeit wurde mittels Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 sofort nach Testende im Vergleich zur unbelasteten Probe geprüft. Hierbei bedeutet Gt 0 keine Veränderung und Gt 5 eine sehr starke Veränderung.
[0213] Das Quellverhalten wurde unmittelbar nach Schwitzwasserbelastung in Anlehnung an die DIN 53230 visuell beurteilt. Hierbei bedeutet die Kennzahl 0: keine Veränderung und die Kennzahl 5: sehr starke Veränderung.
[0214] Schließlich wurde der DOI (distinctness of image) anhand eines Wave-scan II Fa. Byk-Gardner) bestimmt.

Tabelle 9: Schwitzwasserergebnisse

Probe	Glanz 20° vor SW-Test	Glanz 20° nach SW-Test	Glanzverlust	DOI	Gitterschnitt sofort	Quellung visuell
Beispiel 9	90,3	89,7	<1 %	78,2	0	0
Beispiel 11	92,8	90,6	2,4 %	80,1	1	0
Vergleichsbeispiel 2	91,2	21,7	76 %	n.b.	5	4

[0215] Das Pigment aus Vergleichsbeispiel 2 wies ein starkes Quellverhalten und eine schlechte Zwischenschichthaftung auf. Der DOI war aufgrund der hohen Feinstruktur nach Schwitzwasserbelastung nicht mehr messbar.
[0216] Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente aus den Beispielen 9 und 11 hingegen zeigten sich stabil und wiesen vor und nach dem Test nahezu keine Veränderungen auf.

Ilj UV-Beständigkeit

[0217] Die UV-Beständigkeit der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente sowie der Pigmente der Vergleichsbeispiele wurde in Anlehnung an den in der EP 0 870 730 A1 beschriebenem UV-Schnelltest zur Bestimmung der photochemischen UV-Aktivität von TiO_2-Pigmenten bestimmt. Hierzu wurden 1,0 g des entsprechenden Pigmentes in 9,0 g eines doppelbindungsreichen melaminhaltigen Lackes eindispergiert. Es wurden Rakelabzüge auf weißem

Karton angefertigt und diese bei Raumtemperatur getrocknet. Die Rakelabzüge wurden geteilt und jeweils einer der beiden Abschnitte als unbelastetes Vergleichsmuster im Dunkeln gelagert. Anschließend wurden die Proben 150 Minuten in einem QUV-Gerät der Fa. Q-Panel mit UV-haltigem Licht (UVA-340 Lampe, Bestrahlungsstärke 1,0 W/m^2/nm) bestrahlt. Unmittelbar nach dem Testende wurden mit einem Farbmessgerät CM-508i der Fa. Minolta Farbwerte der belasteten Proben relativ zum jeweiligen Rückstellmuster ermittelt. Die resultierenden ΔE*-Werte sind, nach der Hunter-L*a*b*-Formel berechnet, in Tabelle 9 dargestellt.

[0218] In diesem Test wird im Wesentlichen eine graublaue Verfärbung der TiO_2-Schicht des jeweiligen Pigmentes aufgrund von unter UV-Licht gebildeten Ti(III)-Spezies beobachtet. Bedingung hierfür ist, dass das Elektronenloch das TiO_2 räumlich verlassen hat und - etwa durch Reaktion mit olefinischen Doppelbindungen des Bindemittels - nicht unmittelbar wieder mit dem verbleibenden Elektron rekombinieren kann. Da eine melaminhaltige Lackschicht die Diffusion von Wasser(dampf) und Sauerstoff an die Pigmentoberfläche signifikant verlangsamt, findet eine Reoxidation der Titan(III)-Spezies deutlich verzögert statt, so dass die Vergrauung gemessen und der ΔE*-Wert als Maß für die UV-Stabilität der Pigmente herangezogen werden kann. Ein größerer ΔE*-Zahlenwert der belasteten Probe relativ zum unbelasteten Rückstellmuster bedeutet somit eine geringere UV-Stabilität des untersuchten Pigments.

Tabelle 10: UV-Testergebnisse

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	**ΔE***
Beispiel 5	3,23
Beispiel 10	2,96
Vergleichsbeispiel 1	7,28

[0219] Das Vergleichsbeispiel wies eine deutlich stärkere Farbveränderung (ΔE*) nach entsprechender Belichtung auf.

Ilk Bestimmung der der mittleren Dicke der nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate, der mittleren Schichtdicke der Schichten 2 und 3, der mittleren Schichtdicke der gesamten Beschichtung, der mittleren Höhe h_a der Abstandslage sowie der mittleren Höhe h_H der Hohlräume

[0220] Hierzu wurden die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente 10%ig in einem 2K Klarlack Autoclear Plus HS der Fa. Sikkens GmbH mit einem Hülsenpinsel eingearbeitet, mit Hilfe einer Spiralrakel (26 μm Nassfilmdicke) auf eine Folie appliziert und getrocknet. Nach 24 h Abtrocknungszeit wurden von diesen Rakelabzügen Querschliffe angefertigt. Die Querschliffe wurden im REM vermessen, wobei zur Bestimmung der mittleren Dicke der nichtmetallischen plättchenförmigen Substrate mindestens 100 Einzelpigmente vermessen wurden, um eine aussagefähige Statistik zu erhalten.

[0221] Zur Bestimmung der mittleren Schichtdicke der Schichten 2 und 3, der mittleren Dicke der gesamten Beschichtung, der mittleren Höhe h_a der Abstandslage sowie der mittleren Höhe h_H der Hohlräume wurde die obere und untere Substratoberfläche, d.h. die im REM-Querschliff erkennbar jeweils längere Seite des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats, jeweils als Basislinie herangezogen. Die Basislinie wurde hierbei in die rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme entlang der Oberfläche des plättchenförmigen Substrats in der Querschliffaufnahme gelegt, indem die zwei Schnittpunkte nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat - optionale Schicht 1 bzw. nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat- Schicht 2 vom linken und rechten Rand der rasterelektronischen Querschliffaufnahme miteinander durch eine Gerade verbunden wurden. Die rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahmen wurden mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware AxioVision 4.6.3. (Fa. Zeiss) untersucht.

[0222] Im 90° Winkel zu diesen beiden Basislinien wurden im 50 nm Abstand so viele parallele Linien eingezogen, dass über die komplette rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme des Effektpigments ein Raster gelegt war (Abbildung 4). Die Vergrößerung der rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahme betrug vorzugsweise mindestens 50000-fach, bezogen auf Polaroid 545. Ausgehend von der jeweiligen oberen und unteren Basislinie vom nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat jeweils in Richtung Schicht 3 wurden die Abstände zwischen den Schnittpunkte dieser Linien an den jeweiligen Grenzflächen der optionalen Schicht 1 zur Schicht 2, Schicht 2 zur Abstandslage, Abstandslage zur Schicht 3 und Schicht 3 zur Umgebung manuell vermessen. Hierbei kam es vor, dass eine der im 50 nm Abstand eingezeichneten Linien direkt über einer Verbindungsstelle bzw. einem Abstandshalter lag. In diesem Fall wurde nur der jeweilige Schnittpunkt der Linie an der Grenzfläche Schicht 3 zur Umgebung erfasst. Aus diesen Messwerten ergaben sich die Schichtdicken der Schichten 2 und 3, die Dicke der gesamten Beschichtung sowie die Höhe h_a der Abstandslage durch Differenzbildung.

[0223] Für die Bestimmung der mittleren Höhe h_H der Hohlräume wurden die Schnittpunkte dieser parallelen Linien mit der oberen und unteren Hohlraumbegrenzung innerhalb der Abstandslage herangezogen. Aus den auf die Weise

bestimmten Einzelwerten der Schichtdicken, der Höhe h_a sowie der Höhe h_H wurden die jeweiligen arithmetischen Mittelwerte gebildet, um die oben angegebenen Werte der mittleren Schichtdicken, der mittleren Höhe h_H bzw. der mittleren Höhe h_a zu bestimmen. Für eine aussagekräftige Statistik wurden die oben beschriebenen Messungen an mindestens 100 Linien durchgeführt.

[0224] Mit dem Begriff "mittlere" ist in allen Fällen der arithmetische Mittelwert gemeint.

[0225] Querschliffe der Pigmente der Vergleichsbeispiele, welche keine Abstandslage, aber gegebenenfalls statistisch verteilte Poren innerhalb der Beschichtung aufweisen, wurden ebenfalls nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren anhand rasterelektronenmikroskopischer Querschliffaufnahmen untersucht. Hierbei wurden, sofern eine der parallelen Linien über einer oder mehreren Poren zu liegen kam, die Höhe der Pore(n), deren Porenmittelpunkt(e) und der Abstand des Porenmittelpunkts oder der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche bestimmt.

[0226] Alternativ zu Querschliffen können die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mittels des FIB-Verfahrens (FIB = focused ion beam) angeschnitten werden. Dazu wird ein feiner Strahl aus hochbeschleunigten Ionen (z.B. Gallium, Xenon, Neon oder Helium) mittels einer Ionenoptik auf einen Punkt fokussiert und zeilenweise über die zu bearbeitende Effektpigmentoberfläche geführt. Die Ionen geben beim Aufprall auf die Effektpigmentoberfläche einen Großteil ihrer Energie ab und zerstören die Beschichtung an diesem Punkt, was zu einem zeilenweisen Materialabtrag führt. Auch anhand der dann aufgenommenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kann nach dem oben beschriebenen Verfahren die mittlere Höhe h_a, die mittlere Schichtdicke der Schichten 2 und 3 sowie die mittlere Schichtdicke der gesamten Beschichtung ermittelt werden. Auch die mittlere Dicke des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats kann anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der durch das FIB-Verfahren angeschnittenen Effektpigmente bestimmt werden.

[0227] Die Vorteile der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente ergeben sich daher in der Summe verschiedener Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente weisen eine hohe Transparenz, eine sehr gute mechanische und chemische Stabilität sowie einen hohen Glanz und Farbstärke auf. Keines der Vergleichspigmente weist in der Gesamtbetrachtung die genannten Eigenschaften sämtlich in zufriedenstellender Weise auf.

Tabelle 11: Charakterisierung der Beschichtung

Beispiel/ Vergleichsbeispiel	d_{S2} [nm]	d_{S3} [nm]	d_{S2}/d_{S3}	h_{ma} [nm]	h_{Rma}	σh_{Rma} [%]	n_S	S_D [%]	A_H [%]
Beispiel 1	85	91	0,94	100,4	0,49	3,8	1,1	5,4	94,6
Beispiel 3	66	65	1,02	76,3	0,50	5,1	4,6	16,4	83,6
Beispiel 5	83	105	0,79	947	0,52	4,9	3,2	15,9	84,1
Beispiel 6	70	99	0,71	87,6	0,44	6,5	2,2	11,0	89,0
Beispiel 7	55	57	0,96	62,0	0,49	13,5	3,6	18,1	81,9
Beispiel 10	118	82	1,43	128,3	0,58	4,5	6,2	30,9	69,1
Vergleichsbeispiel 1	Keine Abstandslage					21,3	18	90,0	10,0
Vergleichsbeispiel 2	Keine Abstandslage					24,7	13	65,0	35,0

d_{S2} [nm] = mittlere Schichtdicke der Schicht 2
d_{S3} [nm] = mittlere Schichtdicke der Schicht 3
n_S = mittlere Anzahl Stege je μm
A_H [%] = Flächenanteil Hohlraum
S_D = Steganzahldichte [%]
h_{ma} = Mitte der Abstandslage (Summe aus der Schichtdicke der optionalen Schicht 1, der Schicht 2 und der halben Höhe h_a)
h_{Rma} = Relative Höhe der Abstandslage
σ h_{Rma} [%] = Standardabweichung der relativen Höhe der Abstandslage

[0228] In Tabelle 8 ist die mittlere Höhe h_a der Abstandslage der gemessenen Pigmente aufgezeigt. Alle erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente weisen im Gegensatz zu den Pigmenten der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 eine Abstandslage auf.

[0229] Die Pigmente aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 weisen keine Abstandslage, sondern statistisch verteilte Poren innerhalb der Beschichtung auf. In Tabelle 11 ist für die Vergleichsbeispiele 1 und 2 mit dem Wert in der Spalte σh_{Rma} [%] die Standardabweichung der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche gemeint.

[0230] Da das Pigment aus Vergleichsbeispiel 2 jedoch nur wenig statistisch verteilte Poren enthält, liegt die Steganzahldichte S_D bei 65,0%. Die Standardabweichung der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche liegt bei 24,7%, wo-

durch belegt ist, dass die Poren statistisch verteilt innerhalb der gesamten Beschichtung vorliegen. Anders verhält es sich bei den erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmenten aus den Beispielen 1, 3, 5 bis 7 und 10. Hier ist die Standardabweichung der relativen Höhe der Mitte der Abstandslage h_{Rma} jeweils < 14%, was aufzeigt, dass deren jeweilige Abstandslage in einer definierten Position innerhalb der Beschichtung liegt. Die Standardabweichung der Abstände der Porenmittelpunkte zur Substratoberfläche des Pigments aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 kann somit der Standardabweichung der relativen Höhe der Mitte der Abstandslage der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente gegenübergestellt werden.

[0231] III Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

[0232] Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden anhand von Querschliffen der erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigmente mit dem Rasterelektronenmikroskop Supra 35 (Fa. Zeiss) erhalten. Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) wurde mit dem Gerät EDAX Sapphire, Fa. EDAX, durchgeführt.

III Anwendungstechnische Beispiele

Anwendungstechnisches Beispiel 1: Körperlotion

[0233]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A		85,80	
	Effektpigment aus Beispiel 1	0,20	
Aqua	Water		
Glycerin	Glycerin 85%	2,00	H. Erhard Wagner
Xanthan Gum	Keltrol CG-T	0,60	CP Kelco
Phase B			
Isopropyl Palmitate	Isopropylpalmitat	3,00	H. Erhard Wagner
Glyceryl Stearate	Aldo MS K FG	2,00	Lonza
Cocos Nuifera Oil	Ewanol KR	2,00	H. Erhard Wagner
Cetearyl Alcohol	Tego Alkanol 1618	2,00	Evonik
Dimethicone	Element 14 PDMS	1,00	Momentive
Sodium Polyacrylate	Cosmedia SP	0,50	BASF
Phase C			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE 9010	0,80	Schülke & Meyr
Fragrance	Vitamin Bomb	0,10	Bell Europe

[0234] Das Effektpigment aus Beispiel 1 kann in einem Bereich von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Körper Lotion Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Wasser erfolgen.

[0235] Keltrol CG-T wurde in Phase A dispergiert und auf 75°C erhitzt. Phase B wurde separat auf 75°C erhitzt. Anschließend wurde Phase B langsam zu Phase A hinzugefügt. Unter Rühren wurde die Emulsion auf Raumtemperatur abgekühlt und Phase C einzeln zugegeben.

Anwendungstechnisches Beispiel 2: Creme Lidschatten

[0236]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Microcrystalline Wax	TeCero-Wax 1030 K	4,50	Tromm Wachs
Copernicia Cerifera Cera	Carnaubawachs LT 124	4,50	Tromm Wachs
Isohexadecane	Isohexadecane	21,00	Ineos
Cyclopentasiloxane, Dimethicone/Vinyltrimethylsiloxysilicate Crosspolymer	Belsil RG 100 Silicone Elastomer Resin Gel	8,00	Wacker
Trimethylsiloxyphenyl Dimethicone	Belsil PDM 20	6,00	Wacker
Dimethicone	Belsil DM 100	14,00	Wacker
Caprylic/ Capric Triglyceride	Miglyol 812	7,00	Sasol
Cyclomethicone (and) Quatemium-90 Bentonite (and) Propylene Carbonate	Tixogel VSP-1438	5,00	BYK
Phase B			
	Effektpigment aus Beispiel 3	30,00	

[0237] Das Effektpigment aus Beispiel 3 kann in einem Bereich von 5 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lidschatten Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Isohexadecane erfolgen.

[0238] Phase A wurde gemischt und auf 85 °C erhitzt, Phase B wurde anschließend unter Rühren zu Phase A hinzugegeben. Nach Abfüllen in ein entsprechendes Behältnis wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anwendungstechnisches Beispiel 3: Duschgel

[0239]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
	Effektpigment aus Beispiel 5	0,10	
Aqua	Wasser	58,50	
Acrylates Copolymer	Carbopol Aqua SF-1	5,50	Lubrizol
Phase B			
Sodium Hydroxide	NaOH (10 Gew.-%)	1,50	
Phase C			
Sodium Laureth Sulfate	Zetesol NL-2 U	22,00	Zschimmer & Schwarz
Cocamidopropyl Betaine	Amphotensid B5	6,00	Zschimmer & Schwarz
PEG-7 Glyceryl Cocoate	Emanon HE	2,00	Kao Corp.
Disodium Laureth Sulfosuccinate	Sectacin 103 Spezial	2,00	Zschimmmer & Schwarz
Phase D			
Phenoxyethanol (and) Piroctone Olamine	Nipaguard PO 5	0,60	Clariant
Fragrance	Water Lily OA	0,20	Bell Flavors and Fragrances

(fortgesetzt)

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Sodium Chloride	Sodium Chloride	1,60	VWR

[0240] Das Effektpigment aus Beispiel 5 kann in einem Bereich von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Duschgel Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Wasser erfolgen.

[0241] Phase A wurde gerührt, danach wurde Phase B zugegeben und gerührt bis ein homogenes Erscheinungsbild erreicht wurde. Phase C wurde separat eingewogen, kurz vermischt und zu Phase AB hinzugefügt. Anschließend wurde erneut gerührt und Phase D einzeln zugegeben.

Anwendungstechnisches Beispiel 4: Gepresster Lidschatten

[0242]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Talc	Talc Powder	36,00	VWR
Bentonite	Optigel CK-PC	5,00	BYK
Synthetic Fluorphlogopite	Synafil S 1050	13,00	ECKART
Aluminium Starch Octenylsuccinate	Agenaflo OS 9051	10,00	Agrana
Magnesium Stearate	Magnesium Stearate	6,00	VWR
	Effektpigment aus Beispiel 8	20,00	
Phase B			
Cyclomethicone	Xiameter PMX-0345	5,00	Dow Corning
Octyldodecyl Stearoyl Stearate	Ceraphyl 847	5,00	Ashland

[0243] Das Effektpigment aus Beispiel 8 kann in einem Bereich von 5,0 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lidschatten Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Talc erfolgen.

[0244] Phase A wurde für 30s bei 2500 U/min in einem Hochgeschwindigkeitsmixer gemischt. Anschließend wurde Phase B zugegeben und die Mischung für 60s bei 3000 U/min im gleichen Mixer gemischt. Zuletzt wird die Pulvermischung mittels einer Lidschattenpresse bei 100 bar für 30 Sekunden in Form gepresst.

Anwendungstechnisches Beispiel 5: Mascara

[0245]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Aqua	Water	73,00	
Bentonite (and) Xanthan Gum	Optigel WX-PC	2,00	BYK
Phase B			
Cetyl Alcohol (and) Glyceryl Stearate (and) PEG-75 Stearate (and) Ceteth-20 (and) Steareth-20	Emulium Delta	5,00	Gattefosse
C10-18 Triglycerides	Lipocire A Pellets	2,00	Gattefosse

(fortgesetzt)

Phase B			
Ozokerite	Kahlwax 1899	2,00	Kahl
Glyceryl Behenate	Compritol 888 CG Pastilles	2,00	Gattefosse
Butylene Glycol Cocoate	Cocoate BG	4,00	Gattefosse
Phase C			
	Effektpigment aus Beispiel 8	5,00	
Phenoxyethanol (and) Piroctone Olamine	Nipaguard PO5	0,50	Clariant
Glycine Soja (Soybean) Oil, Dicaprylyl Ether, Magnolia Grandiflora Bark Extract, Lauryl Alcohol	Follicusan DP	3,00	CLR Berlin
Water, Hydrolyzed Corn Starch, Beta Vulgaris (Beet) Root Extract	DayMoist CLR	1,00	CLR Berlin
Linoleic Acid (and) Linolenic Acid	Vitamin F forte	0,50	CLR Berlin

[0246] Das Effektpigment aus Beispiel 8 kann in einem Bereich von 1,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mascara Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit dem Wasser aus Phase A erfolgen.

[0247] Phase A wurde unter hoher Scherung gerührt. Phase B wurde separat eingewogen. Phase A und Phase B wurden getrennt auf 85°C erhitzt, danach wurde Phase B zu Phase A hinzugefügt. Anschließend wurde Phase AB auf 45°C abgekühlt und während des Abkühlens Phase C unter Rühren nach und nach hinzugefügt.

Anwendungstechnisches Beispiel 6: Haargel

[0248]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Sodium Magnesium Silicate (nano)	Laponite XLG	2,00	BYK
Aqua	Wasser	94,80	
Phase B			
	Effektpigment aus Beispiel 6	0,10	
Citric Acid (and) Water	Citric Acid (10%)	0,30	
Glycerin, Water, Avena Strigosa Seed Extract, Lecithin, Potassium Sorbate, Citric Acid	Aquarich	1,50	Rahn AG
Fragrance	Lychee & Grape	0,10	Bell Europe
Methylisothiazolinone (and) Phenethyl Alcohol (and) PPG-2-Methyl Ether	Optiphen MIT Plus	1,20	Ashland

[0249] Das Effektpigment aus Beispiel 6 kann in einem Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Haargel Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Wasser erfolgen.

[0250] Das Laponite XLG wurde mit Wasser solange gerührt, bis die Phase A klar wurde. Danach wurde das Effektpigment aus Beispiel 6 der Phase B unter Rühren hinzugegeben. Anschließend wurden die restlichen Inhaltsstoffe der Phase B nach und nach zugegeben.

Anwendungstechnisches Beispiel 7: Körperpuder

[0251]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Synthetic Fluorphlogopite	Synafil S 1050	40,00	Eckart
Polypropylene	Synafil W 1234	8,00	Eckart
Bentonite	Optigel CK-PC	10,00	BYK
Talc	Talc Powder	18,00	VWR
Magnesium Stearate	Magnesium Stearate	4,00	Applichem
	Effektpigment aus Beispiel 5	20,00	

[0252] Das Effektpigment aus Beispiel 5 kann in einem Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Körperpuder Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Synafil S 1050 erfolgen.

[0253] Phase A wurde gemischt und anschließend wurde der Puder in ein geeignetes Gefäß abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 8: Lipgloss

[0254]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Hydrogenated Polyisobutene (and) Ethylene/Propylene/Styrene Copolymer (and) Butylene/Ethylene/Styrene Copolymer	Versagel ME 750	75,30	Penreco
Simmondsia Chinensis (Jojoba) Seed Oil	Jojoba Oil - Natural	2,00	BioChemica
Caprylyl Trimethicone	Silcare Silicone 31M50	7,00	Clariant
Stearyl Dimethicone	Silcare Silicone 41M65	3,20	Clariant
Hydrogenated Polydecene	Dekanex 2004 FG	4,00	IMCD
Isopropyl Myristate	Isopropyl Myristate	4,50	VWR
Phase B			
	Effektpigment aus Beispiel 6	4,00	

[0255] Das Effektpigment aus Beispiel 6 kann in einem Bereich von 0,10 bis 8,00 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lipgloss Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Ver-

sagel ME 750 erfolgen.

[0256] Phase A wurde auf 85°C erhitzt, anschließend wurde das Pigment aus Beispiel 6 der Phase B hinzugegeben, gerührt bis eine gleichmäßige Konsistenz entstand und dann in ein Lip Gloss Gefäß abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 9: Lippenstift

[0257]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Octyldodecanol	Eutanol G	42,5	BASF
Candelilla Cera	Kahlwax 2039	6,00	Kahl
Copernicia Cerifera (Carnauba) Wax	Kahlwax 2442	6,00	Kahl
Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2	Softisan 649	10,00	Sasol
Polyisobutene	Rewopal PIB 1000	10,00	Evonik
Hydrogenated Polydecene	Silkflo 364 NF	5,00	Ineos
C10-18 Triglycerides	Lipocire A Pellets	5,00	Gattefosse
Acacia Decurrens/Jojoba/Sunflower Seed Wax/Polyglyceryl-3 Esters	Hydracire S	5,00	Gattefosse
Tocopheryl Acetate	dl-alpha-Tocopheryl	0,50	IMCD
Phase B			
	Effektpigment aus Beispiel 10	10,00	

[0258] Das Effektpigment aus Beispiel 10 kann in einem Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lippenstift Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Eutanol G erfolgen.

[0259] Phase A wurde auf 85°C erhitzt, danach wurde Phase B zu Phase A gegeben und gemischt. Anschließend wurde diese Mischung bei einer Temperatur von 75°C in einem Lippenstiftform abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 10: Flüssig Lidstrich

[0260]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Aqua	Water	56,90	
Bentonite (and) Xanthan Gum	Optigel WX-PC	1,40	
Phase B			
Lecithin	Emulmetik 100	0,10	Lucas Meyer
Copernicia Cerifera Cera	Kahlwax 2442	1,00	Kahl
Stearic Acid	Stearic Acid	3,50	Lipo Chemicals

(fortgesetzt)

Phase B			
Hydrogenated Polyisobutene	Panalane L14 E	5,00	Ineos
Polysorbate 60	Mulsifan CPS 60	1,50	Zschimmer & Schwarz
Phase C			
	Effektpigment aus Beispiel 2	4,00	
Polyurethane-35	Baycusan C 1004	18,00	Bayer Cosmetics
Aqua and CI 77499 and Methylpropanediol and Ammonium Acrylates Copolymer and Simethicone and Caprylyl Glycol and Phenylpropanol Sodium Acrylates Copolymer	WorléeBase AQ 77499/1	8,00	Worlée
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE 9010	0,60	Schülke & Mayr

[0261] Das Effektpigment aus Beispiel 2 kann in einem Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lidstrich Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Wasser erfolgen.

[0262] Optigel WX-PC wurde in Wasser der Phase A dispergiert und 10 Minuten gerührt. Phase A und Phase B wurden separat auf 80°C erhitzt. Danach wurde Phase B langsam zu Phase A unter Rühren hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf 45°C wurden die Inhaltsstoffe der Phase C nach und nach hinzugefügt und in eine geeignete Verpackung abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 11: Mousse

[0263]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Cyclopentasiloxane	Xiameter PMX-0245 Cyclosiloxane	8,60	Dow Corning
Hydrogenated Polyisobutene	MC 30	4,00	Sophim
Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer	Dow Corning 9041 Silicone Elastomer Blend	37,14	Dow Corning
Squalane	Squalane	5,74	Impag
Isononyl Isononanoate	Dermol 99	10,16	Akzo International
Hydrogenated Jojoba Oil	Jojoba Butter LM	2,15	Desert Whale
Hydrogenated Jojaba Oi	Jojoba Butter HM	1,00	Desert Whale
C30-45 Alkyl Methicone (and) C30-45 Olefin	Dow Corning AMS-C30 Cosmetic Wax	1,15	Dow Corning
Stearyl Dimethicone	Dow Corning 2503 Cosmetic Wax	0,47	Dow Corning
Cyclopentasiloxane (and) Polypropylsilsesquioxane	Dow Corning 670 Fluid	5,00	Dow Corning
Phase B			
Dimethicone/ Vinyl Dimethicone Crosspolymer	Dow Corning 9506 Powder	16,02	Dow Corning

(fortgesetzt)

Phase B			
Silica Dimethyl Silylate	Covasilic 15	0,17	LCW
Talc	Talc Powder	5,00	Sigma-Aldrich
	Effektpigment aus Beispiel 4	3,00	
Phase D			
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE 9010	0,40	Schülke & Mayr

[0264] Das Effektpigment aus Beispiel 4 kann in einem Bereich von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mousse Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Dow Corning 9041 Elastomer erfolgen.

[0265] Phase A wurde gemischt und solange erhitzt bis alles aufgeschmolzen war. Phase B wurden separat eingewogen und mit einem Hochgeschwindigkeitsmixer für 60s bei 2400 U/min gemischt. Die Hälfte der geschmolzenen Phase A wurde zur Phase B zugegeben und wieder im Mixer bei 2400 U/min für 30s gemischt. Anschließend wurde der übrige Teil der Phase B ebenfalls zur Phase A zugegeben und wieder bei 2400 U/min für 30s gemischt. Zuletzt wird Phase C zu Phase AB gegeben und wieder bei 2400 U/min für 30s im Hochgeschwindigkeitsmixer gemischt.

Anwendungstechnisches Beispiel 12: Nagellack

[0266]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
	Effektpigment aus Beispiel 6	4,00	
Phase B			
Butylacetat (and) Ethylacetat (and) Nitrocellulose (and) Isopropyl Alcohol	International Lacquers Nailpolish Base 15244	96,00	International Lacquers

[0267] Das Effektpigment aus Beispiel 6 kann in einem Bereich von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Nagellack Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit International Lacquers Nailpolish erfolgen.

[0268] Phase A und Phase B wurden gemischt und anschließend in ein angemessenes Behältnis abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 13: Nagellack mit "Soft Touch"-Effekt

[0269]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
	Effektpigment aus Beispiel 10	4,00	
Polypropylene	Synafil W 1234	5,00	Eckart
Phase B			
Butylacetat (and) Ethylacetat (and) Nitrocellulose (and) Isopropyl Alcohol	International Lacquers Nailpolish Base 15244	91,00	International Lacquers

[0270] Das Effektpigment aus Beispiel 10 kann in einem Bereich von 0,1 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Nagellack Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit International Lacquers Nailpolish erfolgen.

[0271] Phase A wurde gemischt, zu Phase B hinzugefügt und anschließend wurde der Nagellack in ein angemessenes

Behältnis abgefüllt.

Anwendungstechnisches Beispiel 14: wässriger Nagellack

[0272] Die Effektpigmente aus den Beispielen 1 bis 8 und aus Beispiel 10 können in einem wässrigen Nagellack gemäß WO 2007/115675 A2 Beispiel 1 eingesetzt werden. Die Pigmentierungshöhe beträgt hierbei 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Anwendungstechnisches Beispiel 15: Flüssig Lidschatten

[0273]

INCI Name	Produktname	Gew.-%	Hersteller/ Lieferant
Phase A			
Wasser	Aqua	73,80	
Glycerin	Glycerin	3,00	H. Erhard Wagner
Phase B			
PEG-800	Polyglycol 35000 S	0,60	Clariant
Ammonium Acryloyldimehtyltaurate/ VP Copolymer	Aristoflex AVC	0,80	Clariant
Acrylates Copolymer	Worlee Micromer CEK 20/50	5,00	Worlee
Phase C			
	Effektpigment aus Beispiel 3	10,00	
Divinyldimethicone/ Dimethicone Copolymer C12-C13 Pareth-3, C12-C13 Pareth-23	Dow Corning HMW 2220 Non-Ionic Emulsion	6,00	Dow Corning
Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	Euxyl PE9010	0,80	Schülke & Mayr

[0274] Das Effektpigment aus Beispiel 3 kann in einem Bereich von 0,10 bis 20,00 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lidschatten Formulierung, eingesetzt werden. Der Ausgleich auf 100 Gew.-% der Formulierung kann mit Wasser erfolgen.

[0275] Phase A wurde gerührt, anschließend wurden die Inhaltstoffe der Phase B einzeln zu Phase A hinzugegeben und gerührt bis eine gleichmäßige Konsistenz entstand. Danach wurden die Inhaltsstoffe der Phase C einzeln zu Phase AB gegeben und gerührt bis wieder eine gleichmäßige Konsistenz entstand.

[0276] Abbildung 1: Rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme eines erfindungsgemäßen Effektpigments in 50000-facher Vergrößerung (bezogen auf Polaroid 545).

[0277] Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme eines erfindungsgemäßen Effektpigments in 50000-facher Vergrößerung (bezogen auf Polaroid 545).

[0278] Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme eines erfindungsgemäßen Effektpigments in 20000-facher Vergrößerung (bezogen auf Polaroid 545).

[0279] Abbildung 4: Ausschnitt der rasterelektronenmikroskopischen Querschliffaufnahme aus Abbildung 2 mit eingezeichneter Basislinie an der Grenzfläche nichtmetallisches plättchenförmiges Substrat-Beschichtung und senkrecht zur Basislinie angeordneten Linien. Mit "x" sind die Schnittpunkte an den Grenzflächen markiert.

[0280] Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahme des mit Titandioxid beschichteten Periglanzpigments SYMIC C261 (Fa. ECKART GmbH) in 20000-facher Vergrößerung (bezogen auf Polaroid 545).

[0281] Abbildung 6: Schematische Darstellung der Abstandslage.

[0282] Abbildung 7: Schematische Darstellung der Position der Abstandslage.

Patentansprüche

1. Absorbierendes Effektpigment umfassend ein nichtmetalllisches plättchenförmiges Substrat und eine auf dem Substrat darauf aufgebrachte Beschichtung, wobei die Beschichtung

   a) optional eine Schicht 1, die Zinnoxid, Zinnhydroxid und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht,
   b) eine Schicht 2, umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat,
   c) eine Schicht 3 umfassend wenigstens ein Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat aufweist, wenigstens eine der Schichten 2 oder 3 wenigstens zwei unterschiedliche Metallionen umfasst und die Schichten 2 und 3 durch eine Abstandslage unterbrochen sind.

2. Absorbierendes Effektpigment gemäß Anspruch 1, wobei das nichtmetallische plättchenförmige Substrat aus der Gruppe, bestehend aus natürlichen Glimmerplättchen, synthetischen Glimmerplättchen, Eisenglimmer, Glasplättchen, SiO_2-Plättchen, Al_2O_3-Plättchen, Kaolinplättchen, Talkplättchen, Bismuthoxychloridplättchen und deren Gemische, ausgewählt und das nichtmetallische plättchenförmige Substrat optional mit wenigstens einem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat beschichtet ist.

3. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Effektpigment weitere hoch- und/oder niedrigbrechende Schichten sowie optional wenigstens eine weitere Abstandslage umfasst.

4. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wenigstens zwei unterschiedlichen Metallionen der Schichten 2 oder 3 aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Fe, Sn, Mn, Zr, Ca, Sr, Ba, Ni, Sb, Ag, Zn, Cu, Ce, Cr und Co, ausgewählt sind und wobei der Anteil an nichtfärbenden Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Ti, Sn, Zr, Ca, Sr, Ba, und Zn bei insgesamt $\leq$ 40 Gew.-%, und der Anteil an färbenden Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Fe, Ti, Sn, Mn, Ni, Sb, Ag, Cu, Ce, Cr und Co, bei insgesamt $\geq$ 4 Gew.-%, jeweils bestimmt mittels RFA, jeweils berechnet als elementares Metall und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigments, liegt.

5. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis, bestimmt mittels RFA und berechnet als elementares Metall, von nichtfärbenden Metallionen zu färbenden Metallionen in dem erfindungsgemäßen absorbierenden Effektpigment bevorzugt bei < 20 liegt.

6. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wenigstens eine Abstandslage im Wesentlichen parallel zur Oberfläche des nichtmetallischen plättchenförmigen Substrats angeordnet ist.

7. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wenigstens eine Abstandslage eine mittlere Höhe h_a aus einem Bereich von 5 nm bis 120 nm aufweist.

8. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wenigstens eine Abstandslage Verbindungen und Hohlräume aufweist.

9. Absorbierendes Effektpigment gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wenigstens eine Abstandslage eine Steganzahldichte von < 85% aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Effektpigments gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

    (i) Optionales Aufbringen einer nicht kalzinierten Schicht, die Zinnoxid-, Zinnhydroxid- und/oder Zinnoxidhydrat umfasst oder daraus besteht, auf dem nichtmetallischen plättchenförmigen Substrat,
    (ii) Sequentielles Aufbringen von drei nicht kalzinierten Schichten A, B und C aus oder mit jeweils wenigstens einem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat, wobei die Schichten A, B und C unmittelbar aufeinander angeordnet werden und wobei das in der Schicht B aufgebrachte wenigstens eine Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat in Bezug auf das Metallion verschieden von dem oder den Metallion(en) der Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate der Schicht A und/oder Schicht C ist,
    (iii) Kalzinieren des in Schritt (ii) erhaltenen Produktes bei einer Temperatur aus einem Bereich von 400°C bis 1000°C unter Erhalt des absorbierenden, wenigstens eine Abstandslage umfassenden, Effektpigmentes.

11. Verfahren zur Herstellung des absorbierenden Effektpigmentes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(i) Sequentielles Aufbringen von zwei nicht kalzinierten Schichten B und C aus oder mit jeweils wenigstens einem Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat auf ein kalziniertes einfach oder mehrfach beschichtetes nichtmetallisches Substrat, wobei die Schichten B und C unmittelbar aufeinander angeordnet werden und wobei das in der Schicht B aufgebrachte wenigstens eine Metalloxid, Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat in Bezug auf das Metallion verschieden von dem oder den Metallion(en) des Metalloxids, Metallhydroxids und/oder Metalloxidhydrats der Schicht C und/oder der Schicht, welche in Richtung Substrat unmittelbar an die Schicht B angrenzt, ist,
(ii) Kalzinieren des in Schritt (i) erhaltenen Produktes bei einer Temperatur aus einem Bereich von 400°C bis 1000°C unter Erhalt des absorbierenden, wenigstens eine Abstandslage umfassenden, Effektpigmentes.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die in Schicht B enthaltenen Metallionen wenigstens teilweise, in Schicht A und/oder Schicht C unter Ausbildung der wenigstens einen Abstandslage im kalzinierten Effektpigment diffundieren.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die zwei oder drei sequenziell aufgebrachten Metalloxide, Metallhydroxide und/oder Metalloxidhydrate zur Erzeugung der Schichten B und C oder der Schichten A, B und C, kein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, bestehend aus Si, Mg und Al, umfasst.

14. Verwendung des absorbierenden Effektpigments gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen, Folien, Textilien, keramischen Materialien, Gläsern, Farben, Druckfarben, Tinten, Lacken und/oder Pulverlacken.

15. Gegenstand umfassend wenigstens ein absorbierendes Effektpigment gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

Abbildung 1:

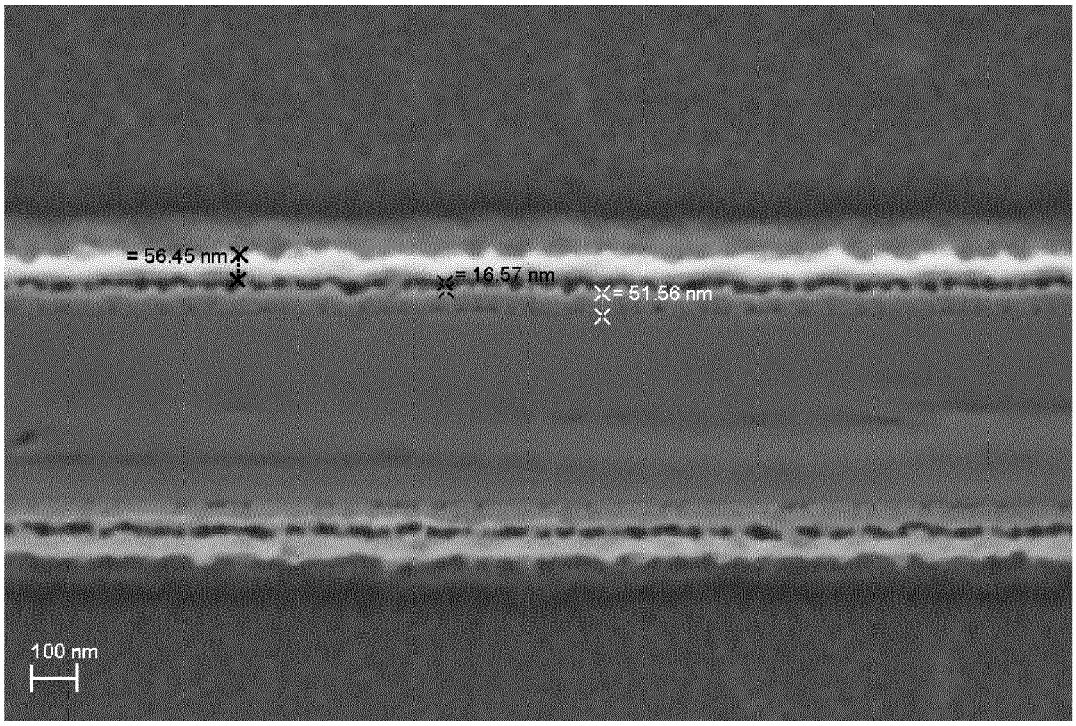


Abbildung 2:

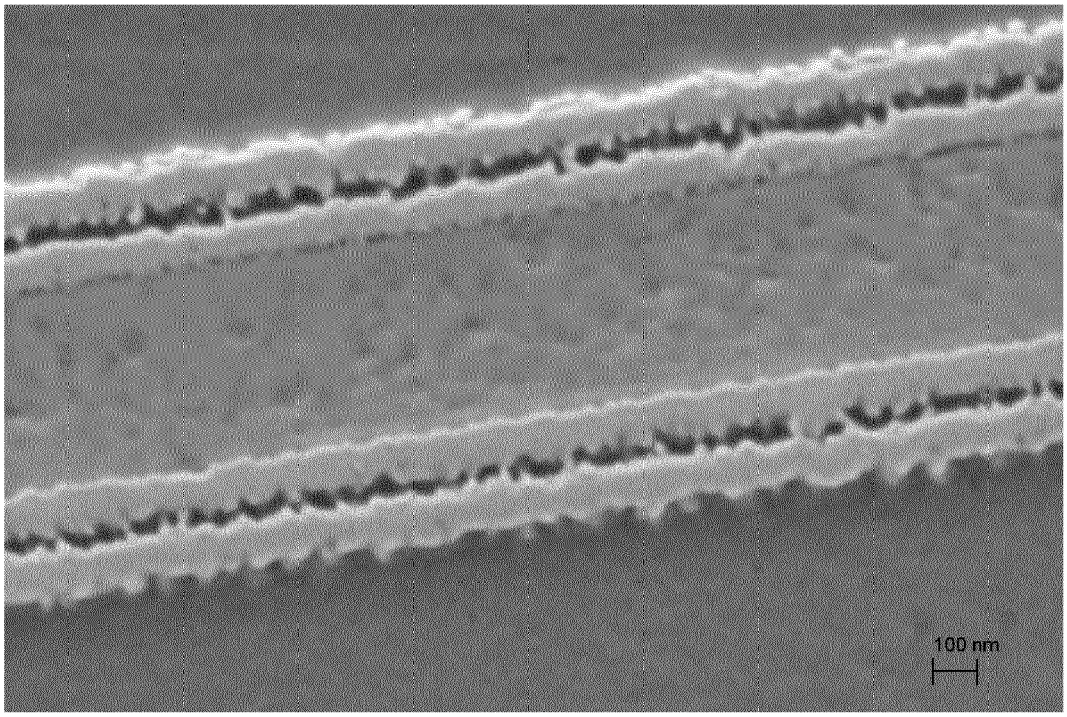


Abbildung 3:

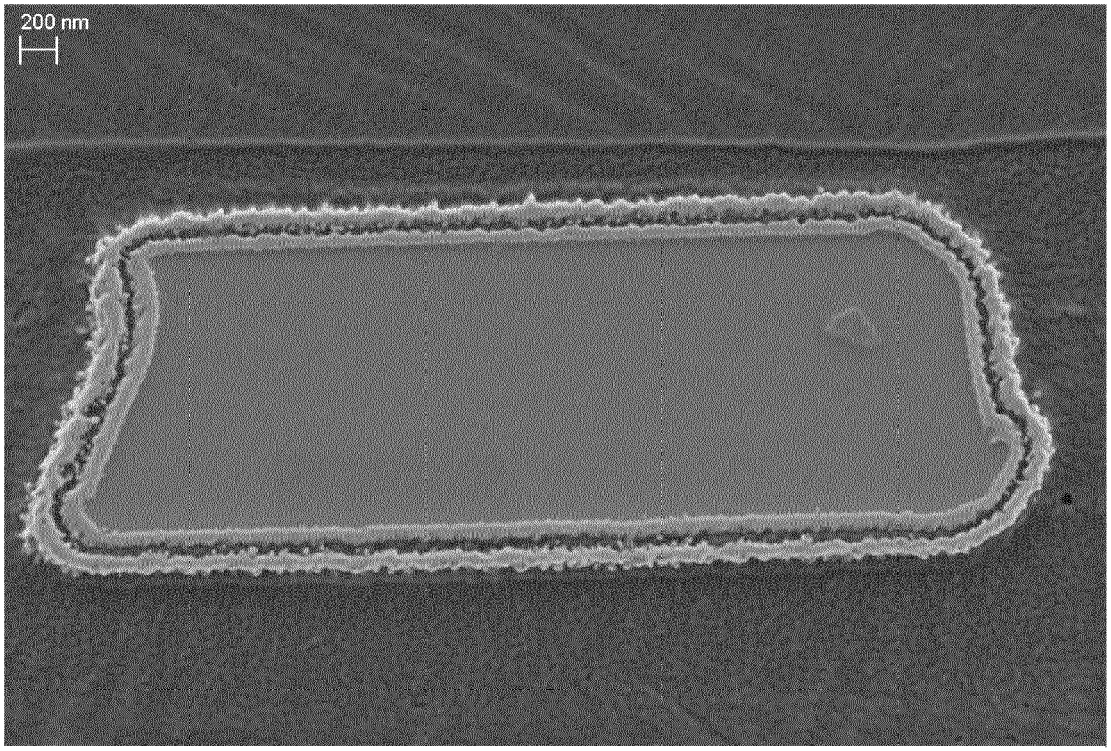


Abbildung 4:

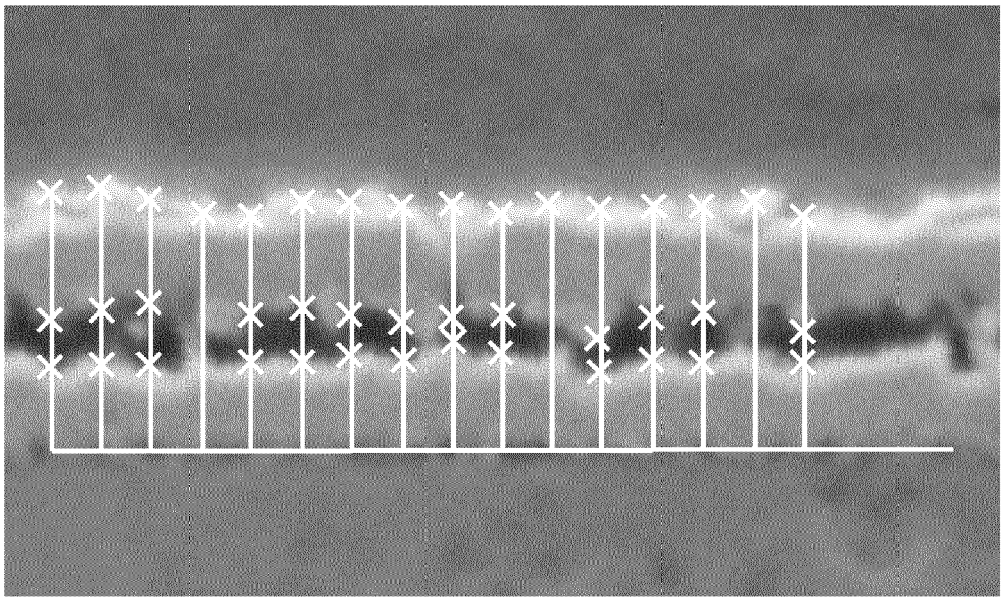


Abbildung 5:

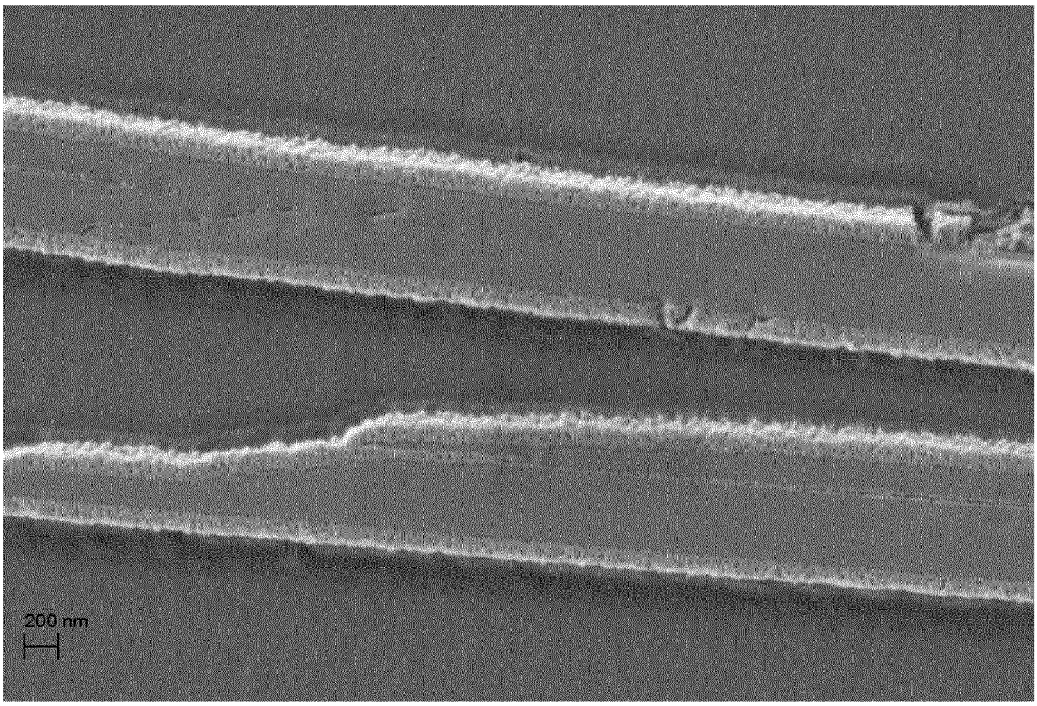


Abbildung 6:

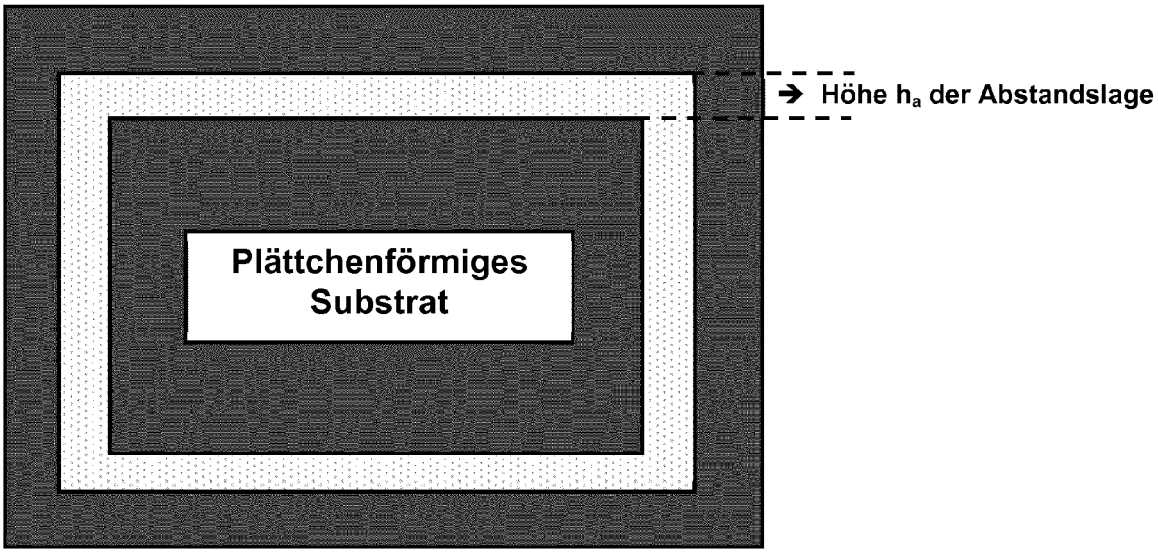
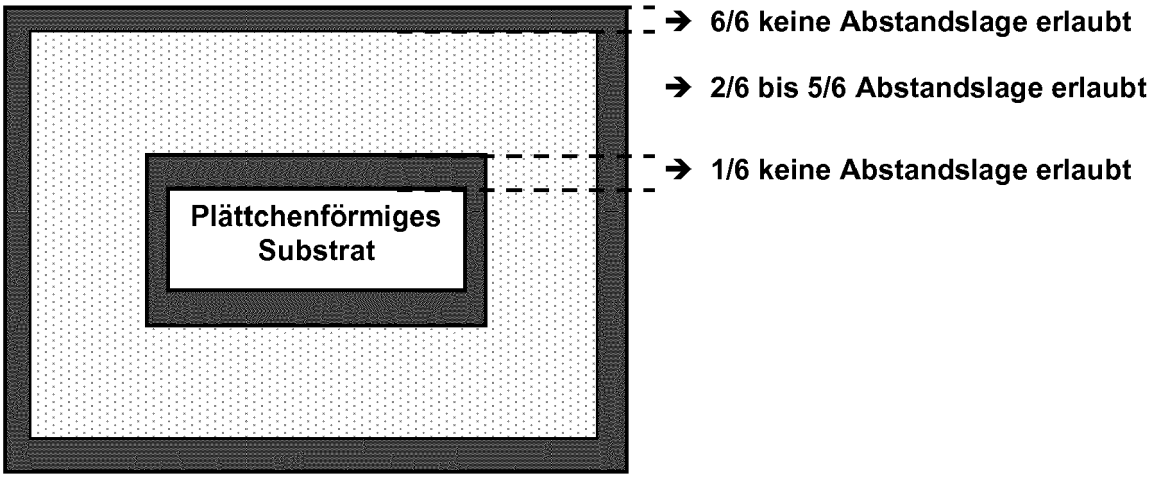


Abbildung 7:


Plättchenförmiges Substrat
➔ 6/6 keine Abstandslage erlaubt
➔ 2/6 bis 5/6 Abstandslage erlaubt
➔ 1/6 keine Abstandslage erlaubt

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 19 9126

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 1 422 268 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26. Mai 2004 (2004-05-26) * Absatz [0009]; Ansprüche 1-12; Beispiel 2 *	1-15	INV. C09C1/00
X	US 8 585 818 B1 (JONES STEVEN ALAN [US]) 19. November 2013 (2013-11-19) * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 26; Ansprüche 1-27; Beispiel 1 *	1-15	
X	EP 1 375 601 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 2. Januar 2004 (2004-01-02) * Absätze [0009], [0012] - Absatz [0020]; Ansprüche 1-11; Beispiele 1,2 *	1-15	
X	WO 03/006558 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; AMBROSIUS KLAUS [DE]; ANSELMANN RALF [DE]; SCH) 23. Januar 2003 (2003-01-23) * Seite 9, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 31 * * Seite 11, Zeile 23 - Zeile 34; Ansprüche 1-12; Beispiele 1-5 *	1-15	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
C09C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	24. Juni 2015	Siebel, Eric

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 14 19 9126

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-06-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1422268 A2	26-05-2004	CN 1519278 A	11-08-2004
		CN 101108922 A	23-01-2008
		EP 1422268 A2	26-05-2004
		JP 4334204 B2	30-09-2009
		JP 2004168940 A	17-06-2004
		KR 20040045357 A	01-06-2004
		TW 200418935 A	01-10-2004
		US 2004166316 A1	26-08-2004
		US 2008017076 A1	24-01-2008
US 8585818 B1	19-11-2013	KEINE	
EP 1375601 A1	02-01-2004	CN 1470569 A	28-01-2004
		EP 1375601 A1	02-01-2004
		JP 2004059921 A	26-02-2004
		KR 20040002798 A	07-01-2004
		TW I313700 B	21-08-2009
		US 2004052743 A1	18-03-2004
		US 2010129411 A1	27-05-2010
		US 2013149363 A1	13-06-2013
WO 03006558 A2	23-01-2003	AU 2002328827 A1	29-01-2003
		CN 1622981 A	01-06-2005
		CN 101104748 A	16-01-2008
		EP 1474486 A2	10-11-2004
		JP 2005502738 A	27-01-2005
		JP 2010174255 A	12-08-2010
		JP 2013177639 A	09-09-2013
		MX PA04000119 A	21-05-2004
		RU 2323238 C2	27-04-2008
		US 2004170838 A1	02-09-2004
		WO 03006558 A2	23-01-2003

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1572812 A1 **[0002]**
- EP 1213330 A1 **[0002]**
- EP 1025168 B2 **[0002]**
- EP 1621585 A2 **[0002]**
- EP 0948572 A1 **[0002]**
- EP 0950693 A1 **[0002]**
- EP 1306412 A1 **[0002]**
- EP 1587881 A2 **[0002]**
- EP 2632988 A1 **[0002]**
- EP 1474486 A2 **[0002]**
- EP 1375601 A1 **[0002]**
- EP 1281732 A1 **[0002]**
- EP 0753545 A2 **[0002]**
- US 20040003758 A1 **[0002]**
- EP 1029900 A1 **[0004]**
- EP 1230308 A1 **[0005]**
- EP 1230310 A1 **[0006]**
- WO 2014094993 A1 **[0007]**
- CN 101289580 A **[0008]**
- EP 1422268 A2 **[0009] [0098]**
- EP 1980594 B1 **[0023]**
- EP 1829833 B1 **[0023]**
- EP 2042474 B1 **[0023]**
- EP 289240 B1 **[0024]**
- CN 102718229 A **[0028]**
- US 20140251184 A1 **[0028]**
- EP 0723997 A1 **[0028]**
- EP 2371908 A2 **[0067]**
- EP 1546063 A1 **[0067]**
- EP 1121334 A1 **[0067]**
- EP 2217664 A1 **[0109]**
- EP 2346950 A1 **[0110]**
- EP 2356181 A1 **[0110]**
- EP 2346949 A1 **[0110]**
- EP 2367889 A1 **[0110]**
- WO 2006021386 A1 **[0139]**
- WO 2012130897 A1 **[0139]**
- WO 2014053454 A1 **[0139]**
- EP 2698403 A1 **[0140]**
- EP 2576702 A1 **[0140]**
- WO 2006136435 A2 **[0140]**
- EP 0870730 A1 **[0217]**
- WO 2007115675 A2 **[0272]**